

N^o D'ORDRE :
333
SÉRIE A : N^o 309

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(SCIENCES PHYSIQUES)

PAR

A. PERES DE CARVALHO

Ingénieur-chimiste I. S. T.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES δ -DICÉTONES ET DES
 γ -PYRANS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **20 MAI 1935** devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT.....	<i>Président.</i>
DARMOIS.....	} <i>Examineurs.</i>
GAULT.....	

PARIS
MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

N° D'ORDRE :
333
SÉRIE A : N° 309

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(SCIENCES PHYSIQUES)

PAR

A. PERES DE CARVALHO

Ingénieur-chimiste I. S. T.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES δ -DICÉTONES ET DES
 γ -PYRANS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **20 MAI 1935** devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT.....	<i>Président.</i>
DARMOIS.....	} <i>Examineurs.</i>
GAULT.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PECHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	A. DUFOUR.....	T Physique. P. C. B.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique. P. C. B.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. VESSIOT.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
Charles FABRY....	T Enseignement de physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND ..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	PAUTHENIER.....	Physique. P. C. B.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	BOHN.....	Zoologie. P. C. B.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	COMBES.....	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRES.....	Mécanique des fluides.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL.....	Chimie. P. C. B.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique. P. C. B.
E. DARMOIS.....	Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	T Physique générale et Radioactivité.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie. P. C. B.
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	T Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHARLES DUFRAISSE

Sous-directeur du Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France,
Professeur à l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHARLES LEPIERRE

Professeur à l'Université Technique de Lisbonne.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

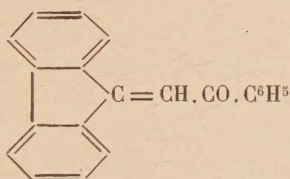
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES δ -DICÉTONES ET DES γ -PYRANS

Par A. PERES DE CARVALHO

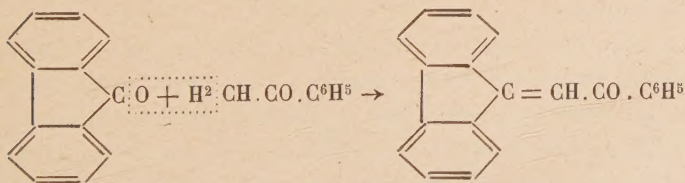
INTRODUCTION

Ce travail tire son origine, d'une manière fort indirecte, de recherches entreprises en vue de l'obtention d'un rubène dérivé du fluorène (1).

Ayant eu besoin d'identifier le diphenylène-benzoyl-éthylène :

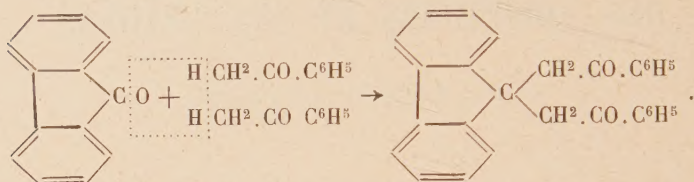


obtenu par Stevens (2) suivant une méthode peu abordable, Charles Dufraisse et moi-même en avons essayé la synthèse par condensation directe de la fluorénone avec l'acétophénone (3). Cette réaction, du type classique :



a fourni la cétone éthylénique jaune attendue, mais elle

donnait en même temps, et parfois en proportions prépondérantes un produit incolore, dont l'analyse et les propriétés ne correspondaient pas à celles d'un corps intermédiaire. Une brève étude (3) lui fit attribuer la formule du diphénacyl-fluorène, issu d'une condensation trimoléculaire :



Il m'a semblé qu'une telle réaction méritait une étude spéciale, tant pour elle-même que pour les propriétés intéressantes des dicétones résultantes et des corps susceptibles d'en dériver,

En ce qui concerne la réaction elle-même, elle constitue, à ma connaissance, le premier exemple de synthèse de dicétones δ par condensation de cétones entre elles. Certes, on connaissait des synthèses d'un type apparenté, mais seulement avec les aldéhydes, réactifs beaucoup plus aptes à la condensation que les cétones (4).

Simple et ayant donné d'emblée de bons rendements, la nouvelle réaction paraît ouvrir une voie d'accès commode à une catégorie bien délimitée de dicétones δ , les tétraaryl-1-3-3-5 pentanediones-1-5. Elle représente donc une sérieuse extension aux méthodes anciennes de synthèse de dicétones δ , extension appréciable, vu le nombre relativement faible des corps de cette classe et les difficultés ordinaires de leur préparation.

Il était bien tentant d'orienter le travail vers une généralisation du procédé et de l'étendre, d'une part, à diverses diarylcétones et, d'autre part, à des acétophénones variées. Ce n'est pourtant pas de ce côté-là que j'ai cru devoir faire porter mes efforts. La réaction se faisant avec un égal succès à partir de trois diarylcétones fort différentes, la fluorénone,

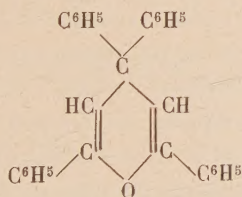
la benzophénone et la *p-p'*-dibromo-benzophénone, il m'a paru qu'il y avait là de suffisantes promesses de généralité pour m'en contenter, tout au moins provisoirement.

J'ai préféré tout d'abord établir la réaction fondamentale sur des bases solides, en démontrant de manière indiscutable et par de multiples arguments, la constitution du produit résultant. Ce sera l'objet d'une notable partie du travail, concernant surtout le diphénacyl-diphényl-méthane, le plus facile à obtenir.

Parmi les caractères des dicétones δ , on trouve une grande tendance à la cyclisation : ce point a retenu spécialement mon attention.

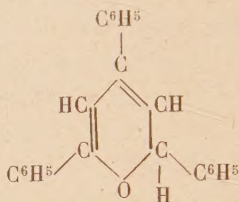
La fermeture du cycle peut se faire dans différentes conditions, donnant lieu à la formation de noyaux pentagonaux ou hexagonaux, hétérocycliques ou non (5). Mais la molécule du diphénacyl-diphényl-méthane a ceci de particulier qu'elle comporte deux phényles en bout de chaîne, directement liés aux carbonyles, et ce fait a comme conséquence d'empêcher toute condensation en dérivé cyclohexénonique. En plus, la présence dans la molécule de quatre groupements électro-négatifs devait favoriser l'énolisation des fonctions cétones, circonstance qui m'a donné l'espoir d'obtenir par déshydratation un dérivé d'une classe de corps dont on ne connaît pas d'exemple : celle des corps γ -pyraniques simples.

Effectivement, je crois être en mesure d'affirmer avoir obtenu à partir du diphénacyl-diphényl-méthane le premier des γ -pyrans à fonction simple, le tétraphényl-2-4-4-6 γ -pyran (1) :

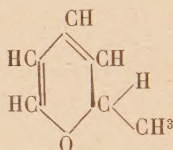


(1) Pyran au lieu de pyrane suivant une observation de M. Grignard.

Ce corps est bien, sans doute, le premier de sa catégorie, car, en fait de corps pyraniques simples, il n'a été décrit, à ma connaissance, que des α -pyrans, et encore seulement au nombre de deux, savoir : le triphényl-2-4-6 α -pyran préparé par Dilthey (6) :



et le méthyl- α -pyran, qui d'après Windaus et Tomich (7) aurait été obtenu à partir du mannitane :

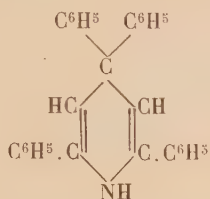


Les autres composés connus, en dehors des dérivés des pyranols et des pyrones, sont ou des acides pyrancarboniques, ou bien des corps à noyaux plus complexes comme le benzopyran, le xanthène et leurs dérivés.

Ce ne sont pourtant pas les recherches approfondies (Blaise, Gault, Dilthey, etc.) qui ont manqué pour essayer d'obtenir des pyrans simples. En particulier, Dilthey et ses collaborateurs ont étudié systématiquement la cyclisation des dicétones δ , sans parvenir à isoler autre chose, mis à part le corps mentionné plus haut, que les produits d'oxydation des pyrans, sous forme de sels de pyrylium.

L'obtention du tétraphényl-2-4-4-6 γ -pyran, m'a aussi fourni l'occasion de compléter les données sur les propriétés basiques de l'oxygène pyranique et d'apporter une confirmation partielle aux conclusions établies par Blaise et Gault (8) à ce sujet.

Les relations entre la formation, à partir des δ dicétones, de dérivés pyraniques et celle de composés à noyau azoté (pyridines ou hydroypyridines) sont, comme on le sait, bien étroites. D'après Dilthey (9) il est même possible que l'obtention de dérivés pyridiniques soit toujours précédée d'une cyclisation oxydique. On ne pouvait donc pas négliger l'action de l'ammoniac sur le diphénacyl-diphényl-méthane, réaction qui a permis l'obtention d'une dihydro-1, 4 pyridine tétraphénylée :



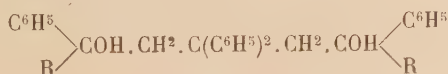
A l'inverse du pyran correspondant, ce corps ne se signale pas par la rareté de sa structure : on connaît en effet beaucoup de représentants de cette classe. Dans le cas particulier, il a servi à confirmer la constitution du tétraphényl- γ -pyran.

En outre, en étudiant l'aptitude à la formation de sels de la tétraphényl-dihydro-pyridine, j'ai eu l'occasion de montrer une fois de plus l'influence de la nature et du nombre de substituants sur les propriétés du noyau pyridinique, influence si bien établie déjà par les travaux de Dilthey et ses élèves (10).

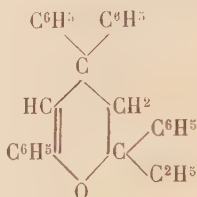
En vue d'étendre ces études de cyclisation, j'ai fait aussi réagir sur le diphénacyl-diphényl-méthane, le réactif de Grignard, pour préparer des céto-alcools du type :



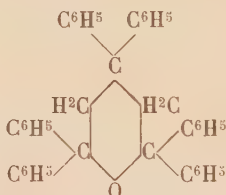
et des diols 1-5 du type :



Par cyclisation les premiers m'ont fourni le noyau dihydro-pyranique, tel le tétraphényl-2-4-4-6 éthyl-2 dihydro-pyran.



De manière analogue les seconds ont donné le noyau tétrahydro-pyranique, tel l'hexaphényl-2-2-4-4-6-6 tétrahydro-pyran :



Ici encore on a affaire à deux classes très restreintes de corps, puisque l'on ne trouve décrits dans la littérature guère plus d'une dizaine de composés dihydro-pyraniques simples et une vingtaine à peine de dérivés du tétrahydro-pyran. Ceci s'entend pour les corps ne possédant pas d'autres groupements fonctionnels dans la molécule.

Au cours de ce travail, j'ai eu l'occasion d'observer chez trois des corps préparés une propriété qui sans constituer un phénomène exceptionnel, n'est pas non plus très répandue : la phototropie.

On sait que l'on désigne sous ce nom la propriété que présentent certaines substances de changer de couleur par exposition à la lumière, pour revenir à la teinte primitive une fois en dehors de l'action des radiations excitatrices.

Parmi les corps obtenus, le diphénacyl-diphényl-méthane, la tétraphényl-2-4-4-6 dihydro-1-4 pyridine et le tétraphé-

nyl-2-4-4-6 dibenzoyl-3-5 tétrahydro-pyran présentent cette curieuse propriété. Ils constituent, je pense, dans leurs classes respectives, les premiers exemples de corps possédant la phototropie, car, à ma connaissance, aucune dicétone, ni aucun dérivé pyranique ou pyridinique n'a été signalé comme phototrope.

*
* *

Pour faciliter la présentation des résultats, ce travail sera divisé en chapitres

Dans le chapitre premier seront décrites les préparations de deux diphénacyl-diaryl méthanes ainsi que leurs propriétés. Cette description sera précédée d'un aperçu historique sur la préparation des dicétones δ .

Le chapitre II sera consacré à l'étude de la constitution des dicétones obtenues, dont les groupements fonctionnels, ainsi que leurs positions respectives, seront caractérisés par tout un ensemble de réactions spécifiques,

Dans le chapitre III seront étudiées toutes les réactions de cyclisation, d'une part celles qui conduisent au tétraphényl- γ -pyran et à la tétraphényl-dihydro-pyridine et d'autre part celles qui donnent lieu à la formation des divers dérivés dihydro et tétrahydro-pyraniques.

Enfin, vu l'intérêt que présente la phototropie, propriété observée dans trois des corps préparés, l'étude de ce phénomène fera l'objet d'un quatrième chapitre, précédée de quelques renseignements historiques.

*
* *

Le présent travail a été effectué sous la direction scientifique de M. le professeur Charles Dufraisse. Je remplis ici un agréable devoir en lui exprimant ma très profonde gratitude. Je ne saurais oublier l'intérêt affectueux avec lequel il a suivi mes recherches, et son heureuse influence sur ma formation scientifique.

M. le professeur Delépine, membre de l'Institut, m'a témoigné une grande bienveillance et m'a laissé profiter, au Collège de France, des magnifiques installations du service de Chimie organique ; je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie également mes collègues de laboratoire, dont j'ai pu apprécier la bonne camaraderie, et je dois une mention particulière à M. le docteur Willemart, qui a bien voulu m'aider dans la revision de ces notes.

Mon stage à Paris a été rendu possible grâce à une bourse accordée par le gouvernement Portugais (Junta de Educação Nacional).

CHAPITRE PREMIER

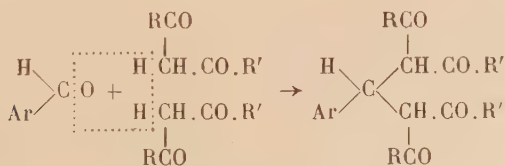
LA PRÉPARATION DES DICÉTONES δ

A. — APERÇU HISTORIQUE

Depuis le mémoire de Zinin (11) où est décrite la benzamarone, jusqu'aux beaux travaux de Blaise et ses collaborateurs, on relève dans la littérature toute une série de recherches concernant les dicétones δ .

Néanmoins ces composés restent encore relativement peu connus, et le nombre de corps décrits, ne possédant pas d'autres groupements fonctionnels dans la molécule, ne dépasse pas une quarantaine.

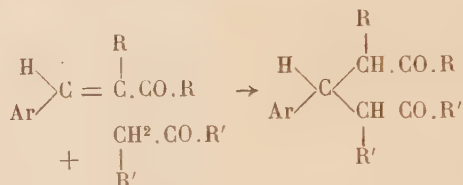
C'est à Hantzsch (12) que l'on doit la première méthode permettant l'obtention de composés δ -dicétoniques symétriques par la condensation des aldéhydes avec les β -dicétones ou les éthers β -cétoniques :



Ce procédé s'est montré très fécond entre les mains de Knoevenagel (13), Kostanecki (14), Abell (15), etc., et l'on peut dire qu'il a servi à préparer la majeure partie des δ dicétones décrites.

D'autre part, la préparation de dicétones δ asymétriques a été rendue possible par les travaux de Michael (1) et

Auwers (17). Ces auteurs obtiennent des corps δ dicétoniques par addition de cétones possédant un groupement méthylène actif à des cétones α , β non saturées ou à des éthers β -cétoniques :



Abell (18) et Knoevenagel (19), entre autres, se sont servis de cette technique pour préparer diverses δ dicétones.

En 1909, Blaise et Koehler (20) ont décrit un procédé général de préparation de dicétones basé sur l'action des dérivés organozinciques mixtes sur les dichlorures d'acides bibasiques. Mais, dans le cas des acides succiniques et glutariques qui devraient fournir des dicétones γ et δ , les dichlorures réagissent comme s'ils répondaient à la formule dissymétrique, et à la place des dicétones envisagées on obtient comme produit final des γ ou des δ lactones.

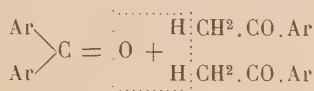
En ce qui concerne les composés γ dicétoniques, les auteurs ont tourné la difficulté par l'emploi des cycloacétals mixtes (21), mais malgré que l'obtention de δ dicétones soit également possible, en théorie, suivant cette méthode, elle n'a pas encore servi à la préparation de ces corps.

C'est à Blaise (22), puis à Blaise et Mlle Montagne (23) que l'on doit le seul procédé connu qui permette d'obtenir des dicétones δ acycliques ; il consiste à faire réagir les dérivés organozinciques sur les amides glutariques.

On trouve encore dans la littérature quelques δ dicétones obtenues d'après d'autres méthodes que celles auxquelles on vient de faire allusion, mais ce sont là de rares exceptions, d'un caractère tout à fait particulier. Citons par exemple : l'oxydation d'un carbinol cétonique (24), l'hydrolyse d'un acide cétonique (25) et la réaction de Friedel et Crafts (26).

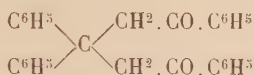
B. — PRÉPARATION ET DESCRIPTION
DE DEUX DIPHÉNACYL-DIARYL-MÉTHANES

Comme on l'a fait remarquer dans l'introduction, la réaction de préparation du diphénacyl-fluorène constitue le premier exemple d'un nouveau mécanisme de condensation entre cétones :



qui permette d'obtenir des dicétones δ symétriques.

La réaction se fait avec un égal succès en remplaçant la fluorénone par d'autres diarylcétones comme la benzophénone ou la p-p'-dibromo-benzophénone ; on obtint ainsi le diphénacyl-diphényl-méthane :

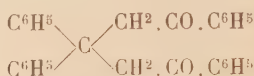


et le diphénacyl-(p-p'-dibromo)diphényl-méthane :



Par contre, si l'on remplace la diarylcétone par une aryl-alcoylcétone, la condensation n'a plus lieu suivant le nouveau schéma et on retombe sur un des cas classiques de condensation entre cétones. La nouvelle réaction a donc son application toute indiquée dans la préparation d'une catégorie de δ dicétones : les tétraaryl-1-3-3-5 pentanediones-1-5, et si l'on tient compte de la facilité de l'opération et de l'excellence des rendements obtenus (de l'ordre du 70 o/o) on voit que cette méthode élargit considérablement le domaine des dicétones δ , dont les difficultés de préparation sont bien connues.

1^o *Le diphénacyl-diphényl-méthane*, $C^{29}H^{24}O^2$.



Les essais de condensation ont été effectués tout d'abord en présence de différents catalyseurs, acides ou alcalins. Les acides, par exemple l'acide chlorhydrique gazeux et sec, se sont montrés sans action ; même après quelques semaines de contact, les deux cétones ont toujours pu être récupérées quantitativement. Par contre, si l'on fait intervenir un agent de condensation alcalin comme l'amidure de sodium, l'éthylate de sodium ou bien la potasse alcoolique, la réaction commence facilement et se poursuit avec régularité.

a) *Préparation*. — Dans un ballon dont le bouchon est traversé par un tube de garde à chlorure de calcium, on mélange 9 g. de benzophénone (1 mol.) et 12 g. d'acétophénone (2 mol.), le tout dissous dans 25 cm³ d'éther rigoureusement anhydre. Par petites portions, on ajoute 1 g. 5 d'amidure de sodium récemment pulvérisé et pesé à l'abri de l'humidité. Chaque addition produit une vive effervescence et pour modérer un peu la réaction, qui peut devenir trop brutale, on abaisse la température du ballon en le plongeant de temps en temps dans de l'eau froide. Quand tout l'amidure a été ajouté, le liquide est coloré en jaune et le dégagement d'ammoniac est abondant et régulier.

On laisse reposer pendant 12 heures : le mélange se prend en une masse fortement colorée. Si l'opération a été bien conduite, il ne doit pas rester d'amidure de sodium libre.

Ensuite on reprend par de l'eau : il se sépare une huile jaune qui surnage et qui est lavée plusieurs fois à l'eau, puis décantée et séchée sur du sulfate de sodium. L'addition d'un peu d'éther suffit pour provoquer la cristallisation, qui se poursuit rapidement, le produit étant pratiquement insoluble dans ce solvant.

Par essorage, on obtient 14 g. de produit brut, à peine coloré en jaune et très bien cristallisé. Pour le purifier, on le fait dissoudre dans le moins possible de benzène et on ajoute à la solution, tout en refroidissant, de l'alcool, de l'éther, ou bien de la ligroïne.

Deux cristallisations, suivies de lavages suffisent pour avoir un produit pur, parfaitement incolore, et de point de fusion constant. Le rendement de la préparation, qui ne varie guère si l'on augmente les quantités des réactifs mises en œuvre, est de 70 o/o calculé par rapport au poids d'acétophénone.

b) *Propriétés.* — Le diphénacyl-diphényl-méthane cristallise en beaux prismes de point de fusion 182° - 183° (bain d'acide). Les cristaux présentent le phénomène de la phototropie (voir chapitre IV).

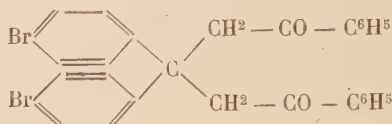
Le diphénacyl-diphényl-méthane est très soluble dans le benzène et dans le sulfure de carbone ; à chaud il se dissout facilement dans le toluène, le xylène et l'acide acétique et il est presque insoluble dans l'éther, l'alcool et la ligroïne.

Par dissolution dans l'acide sulfurique, on obtient une solution orangée qui présente une belle fluorescence verte par dilution. Une solution de diphénacyl-diphényl-méthane ne fournit aucune coloration spéciale avec le perchlorure de fer.

Analyses. — I. Subs. : 15 mg. 87; CO_2 : 50 mg. 04; H_2O : 8 mg. 86. — II. Subs. : 17 mg. 91; CO_2 : 56 mg. 63; H_2O : 9 mg. 95. Trouvé : C o/o = 85,99 et 86,23; H o/o = 6,25 et 6,21. Calculé pour $\text{C}^{29}\text{H}^{24}\text{O}^2$: C o/o = 86,09; H o/o = 5,98.

Détermination du poids moléculaire. — I. Subs. : 0 g. 32321; solvant : 15 g. 668; constante cryoscopique du solvant : 50; $t = 0,268$. — II. Subs. : 0 g. 29105; solvant : 13 g. 224; constante cryoscopique du solvant : 50; $t = 0,276$. Trouvé : $M = 384$ et 398. Calculé pour $\text{C}^{29}\text{H}^{24}\text{O}^2$: $M = 404$.

2^o *Le diphénacyl-(p-p'-dibromo)-diphényl-méthane,*
 $C^{29}H^{22}O^2Br^2$



a) *Préparation.* — En remplaçant dans la condensation avec l'acétophénone, la benzophénone par la *p-p'*-dibromobenzophénone, on avait comme but d'étudier l'influence des deux substituants en — *p* — sur le mécanisme de la réaction. Comme il s'agit de substituants électro-négatifs, la réactivité du carbonyle n'est guère diminuée, au contraire, et la condensation s'effectue encore suivant un processus trimoléculaire, conduisant à une nouvelle δ dicétone.

17 g. de *p-p'*-dibromo-benzophénone sont condensés avec 12 g. d'acétophénone, dans l'éther anhydre, en présence de 1 g. 5 d'amidure de sodium. La marche de l'opération ainsi que la séparation et la purification du produit issu de la réaction sont en tous points identiques à celles déjà décrites à propos du diphénacyl-diphényl-méthane.

En partant des quantités indiquées ci-dessus, on obtient 22 g. 5 de diphénacyl-(*p-p'*-dibromo)-diphényl-méthane, ce qui correspond à un rendement de 80 o/o calculé par rapport au poids d'acétophénone.

b) *Propriétés.* — Le diphénacyl-(*p-p'*-dibromo) diphényl-méthane cristallise en prismes incolores de point de fusion 195^o-196^o (bain d'acide).

Les cristaux sont assez solubles à froid dans le benzène et ses homologues, à chaud dans l'acide acétique ; ils sont à peine solubles dans l'éther et dans l'alcool et pratiquement insolubles dans la ligroïne.

L'acide sulfurique dissout le diphénacyl-(*p-p'*-dibromo)-diphényl-méthane en donnant une solution orangée, non fluorescente. Le diphénacyl-(*p-p'*-dibromo)-diphényl-méthane

n'est pas phototrope et pourtant sa constitution est bien proche de celle du diphénacyl-diphényl-méthane, qui, lui, présente nettement ce phénomène; on reviendra sur ce fait dans le chapitre consacré à la phototropie.

Analyses ⁽¹⁾. — I. Subs. : 18 mg. 01; BrAg : 11 mg. 96. — II. Subs. : 21 mg. 97; BrAg : 14 mg. 49. Trouvé: Br o/o = 28,26 et 28,12. Calculé pour $C^{29}H^{22}O^2Br^2$: Br o/o = 28,44.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. DUFRAISSE et A. PERES DE CARVALHO. — *C. R.*, **198** (1934), 1615.
2. T. STEVENS. — *J. Chem. Soc.* (1930), 2107.
3. Recherches inédites.
4. Voir par exemple : E. KNEVENAGEL. — *Ann. der Chem.*, **281** (1894), 25; A. CORNELSON et K. KOSTANECKI. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **29** (1896), 29.
5. Voir la bibliographie relative à ce sujet dans le chapitre III.
6. W. DILTHEY. — *J. prakt. Chem.*, **101** (1920), 177.
7. A. WINDAUS et A. TOMICH. — D'après *Chem. Zent.*, **2** (1918), 109.
8. E. BLAISE et H. GAULT. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **1** (1907), 129.
9. W. DILTHEY. — *J. prakt. Chem.*, **94** (1916), 53.
10. W. DILTHEY, etc. — *J. prakt. Chem.*, **102** (1921), 209; **104** (1922), 28; W. DILTHEY et F. KIEFER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **53** (1920), 621.
11. N. ZININ. — *Z. für Chem.* [2], **7** (1871), 127.
12. A. HANTZSCH. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **18** (1885), 2579.
13. E. KNEVENAGEL. — *Ann. der Chem.*, **281** (1894), 27 et 59.
14. K. KOSTANECKI et G. ROSSBACH. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **29** (1896) 1488; A. CORNELSON et K. KOSTANECKI. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **29** (1896), 240.
15. R. ABELL. — *J. Chem. Soc.*, **79** (1901), 928.
16. A. MICHAEL. — *J. prakt. Chem.*, **35** (1887), 349.
17. K. AUWERS. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **24** (1891), 307.
18. R. ABELL. — *J. Chem. Soc.*, **83** (1903), 360.
19. E. KNEVENAGEL et R. WERNER. — *Ann. der Chem.*, **281** (1894), 79.

⁽¹⁾ On a suivi la technique de semi-microdosage de Willard et Thompson dans toutes les déterminations d'halogènes effectuées en cours de ce travail.

20. E. BLAISE et A. KÖHLER. — *C. R.*, **148** (1909), 489.
 21. E. BLAISE. — *C. R.*, **154** (1912), 596 ; **158** (1914), 504.
 22. E. BLAISE. — *C. R.*, **173** (1921), 313.
 23. E. BLAISE et M. MONTAGNE. — *C. R.*, **180** (1925), 1345.
 24. R. FARGHER et W. PERKIN. — *J. Chem. Soc.*, **105** (1914), 1353.
 25. J. WISLICIENUS et C. KUHN. — *Ann. der Chem.*, **302** (1898), 215.
 26. V. AUGER. — *Ann. de Chim.* [6], **22** (1891), 289.
-

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DES DIPHÉNACYL-DIARYL-MÉTHANES

La condensation de l'acétophénone, d'une part avec la benzophénone et d'autre part avec la *p-p'*-dibromo-benzophénone, a fourni, comme l'on vient de voir, deux produits pour lesquels les analyses conduisent à admettre une structure δ dicétonique.

On sait cependant, que les réactions de condensation entre cétones peuvent se réaliser suivant plusieurs schémas ; par exemple l'acétone, rien qu'en se condensant sur elle-même avec élimination d'eau, peut le faire de cinq manières différentes.

C'est pourquoi il n'a pas paru superflu de s'attacher à fixer la constitution des nouveaux produits d'une façon absolument concluante en mettant en jeu le plus grand nombre possible de preuves.

J'ai commencé par une étude critique de la réaction de condensation, envisageant les hypothèses les plus vraisemblables, qui seront discutées à la lumière des résultats expérimentaux. Par la suite, j'ai caractérisé les groupements méthylène actif, et, avec un soin tout particulier, l'existence des deux fonctions cétone et leur position relative. De plus, j'ai pu effectuer la décomposition du corps étudié en d'autres produits, qui ont été identifiés avec des corps connus. La dégradation oxydante m'a aussi fourni un dernier argument.

Comme le produit issu de la condensation de la benzophénone avec l'acétophénone est d'un accès plus abordable, c'est sur lui qu'ont été faites la plupart des réactions.

A. — ETUDE DE LA CONDENSATION
BENZOPHÉNONE-ACÉTOPHÉNONE

Les différents essais réalisés sur cette réaction ont toujours conduit à un seul et même produit : un corps incolore, cristallisé en prismes et de point de fusion 182° - 183° , pour lequel l'analyse a donné la composition suivante : 85,99 o/o

TABLEAU I

Corps	Formule brute	Point de fusion	Composition calculée	Poids moléculaire calculé
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ (27)	$\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{O}$	$92-93^{\circ}$	88,69 5,67	284
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{COH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ (28)	$\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{O}^2$	$126-127^{\circ}$	83,37 6,03	302
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^5 \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}^6\text{H}^5 \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^5 \quad \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$	$\text{C}^{34}\text{H}^{26}\text{O}^2$	—	87,55 5,57	466
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{C} \quad \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^5 \quad \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}^6\text{H}^5 \quad \text{C} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$	$\text{C}^{34}\text{H}^{28}\text{O}^3$	—	84,25 5,82	484
$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^5 \quad \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$	$\text{C}^{29}\text{H}^{24}\text{O}^2$	—	86,09 5,98	404

de carbone et 6,25 o/o d'hydrogène. Or, si l'on envisage les possibilités de condensation de la benzophénone avec l'acétophénone, on voit qu'elle peut avoir lieu d'après différents schémas, suivant le nombre de molécules mises en œuvre et aussi si l'on tient compte qu'une élimination d'eau peut ou non se produire. On aboutira ainsi, selon le cas, à l'un des produits ci-dessus (tableau I).

Passons maintenant en revue ces différentes structures.

1° *Cétone éthylénique*. — C'est un corps jaune, le diphényl-benzoyl-éthylène, décrit par Kohler et Johnstin. On voit que ces constantes s'écartent sensiblement des résultats expérimentaux obtenus pour le corps étudié. L'hypothèse est donc insoutenable, d'autant plus que le produit de point de fusion 182°-183° fournit précisément le diphényl-benzoyl-éthylène par pyrolyse (voir p. 31).

2° *Carbinol cétonique*. — Ce produit, décrit par Dilthey et Last, fournit par déshydratation le diphényl-benzoyl-éthylène, que j'ai aussi obtenu à partir du corps issu de la condensation benzophénone-acétophénone. Il s'agit cependant de deux réactions complètement différentes, comme l'on verra par la suite (p. 32), et la non-concordance entre les résultats expérimentaux et les teneurs en carbone et en hydrogène calculées pour cette structure, empêche de l'attribuer au corps étudié.

3° et 4° *Diol cétonique* ou *éther oxyde interne cétonique*. — Ces deux constitutions ne méritent pas non plus que l'on s'attarde sur leur examen. En effet, les valeurs calculées, tant pour la composition centésimale que pour le poids moléculaire, sont fort différentes de celles fournies par les déterminations expérimentales.

5° δ *dicétone*. — Reste la configuration δ dicétonique. On voit tout de suite qu'il y a une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les chiffres calculés, pour la teneur en carbone et en hydrogène, aussi bien que pour le poids moléculaire.

De plus, en décrivant la réaction de condensation benzo-phénone-acétophénone, à la page 13, on a eu l'occasion de signaler que le rendement de l'opération est de 70 o/o, en partant d'une molécule de benzophénone et deux molécules d'acétophénone, calculé par rapport à cette dernière. Ce résultat ne peut s'interpréter que si l'on admet que deux molécules d'acétophénone se combinent à une seule de benzophénone.

La configuration δ dicétonique est donc la seule à retenir pour la constitution du corps de point de fusion 182° - 183° , issu de la condensation de la benzophénone avec l'acétophénone.

B. — CARACTÉRISATION DES DEUX GROUPEMENTS MÉTHYLÈNE

Les substances possédant un hydrogène méthylénique actif, fournissent un ensemble de réactions caractéristiques, dues à la mobilité de cet atome d'hydrogène.

En beaucoup de cas cette mobilité est si grande que l'atome d'hydrogène devient ionisable (29); c'est ce qui arrive par exemple dans les composés du type :



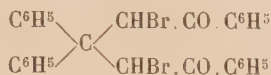
qui se prêtent à toute une série d'intéressantes réactions. Par contre, dans les substances du type :



auquel appartient le diphénacyl-diphényl-méthane, l'atome d'hydrogène méthylénique ne manifeste pas le caractère ionogène; ce sont des corps à réactivité chimique plus réduite.

Parmi les réactions spécifiques, on a choisi la formation de dérivés de substitution avec les halogènes et la condensation avec les aldéhydes.

a) *Action du brome. Préparation de la tétraphényl-1-3-3-5 dibromo-2-4 pentanedione-1-5*, $C^{29}H^{22}O^2Br^2$.



Les composés à méthylène actif donnent avec une particulière facilité des dérivés de substitution avec les halogènes, notamment avec le brome. C'est ce qu'on a eu l'occasion de vérifier dans le cas du diphénacyl-diphényl-méthane, qui à froid, fixe deux atomes de brome pour donner la tétraphényl-1-3-3-5 dibromo-2-4 pentanedione-1-5.

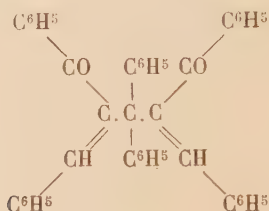
Mode opératoire. — Si à une solution sulfocarbonique de diphénacyl-diphényl-méthane, on ajoute goutte à goutte et à froid une solution à 10 o/o de brome dans du sulfure de carbone, le liquide devient trouble et le brome est absorbé petit à petit, tandis qu'il se produit un abondant dégagement de vapeurs d'acide bromhydrique. Une fois l'absorption terminée (coloration persistante), on lave la solution à l'hypo-sulfite de sodium à 20 o/o, puis à l'eau, on décante et on sèche sur du sulfate de sodium.

L'évaporation directe du solvant fournit le dérivé bromé cristallisé, que l'on purifie par recristallisation dans un mélange benzène-ligroïne. Le produit pur est parfaitement incolore et fond à 133°-134° (bloc). Il est soluble à froid dans le sulfure de carbone et dans le benzène et homologues, à chaud dans tous les autres solvants usuels.

Le brome montre une grande stabilité dans la molécule ; ainsi, on a pu faire une cristallisation dans l'alcool en dissolvant le produit à l'ébullition et en le laissant recristalliser par refroidissement, sans observer aucune altération.

Analyses. — I. Subs. : 14 mg. 90 ; BrAg : 9 mg. 90. — II. Subs. : 19 mg. 14 ; BrAg : 12 mg. 70. Trouvé : Br o/o = 28,30 et 28,22. Calculé pour $C^{29}H^{22}O^2Br^2$: Br o/o = 28,44.

b) *Condensation avec l'aldéhyde benzoïque.* — Le produit de cette condensation, par perte de deux molécules d'eau, d'accord avec les résultats habituels, devrait être la dicétone diéthylénique :



Mais une fois le corps obtenu analysé, on a constaté qu'il s'agissait d'une molécule plus riche en oxygène. Il a fallu envisager un autre mécanisme aboutissant à un composé hétérocyclique, par élimination d'une seule molécule d'eau, mais la réaction n'en est pas moins caractéristique des deux groupements méthylène.

L'étude du produit en question est renvoyé au chapitre III, réservé à la description des différents composés cycliques obtenus en cours de ce travail.

C. — CARACTÉRISATION DES DEUX FONCTIONS CÉTONE

L'action de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine ont été les premières réactions utilisées pour le décellement des carbonyles.

L'action du pentachlorure de phosphore a été également essayée, ce qui a permis l'obtention du dérivé tétrachloré attendu. Comme confirmation et aussi dans le but de préparer des corps qui pourraient donner naissance à des produits cycliques, on a étudié la réaction de la dicétone en question avec trois réactifs organo-magnésiens, qui ont fourni des glycols 1-5, accompagnés de divers produits secondaires.

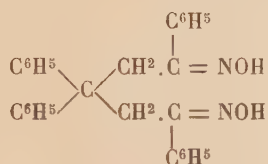
L'hydrogénation catalytique n'a pas conduit au glycol

bisecondeaire mais à son anhydride cyclique, ce qui est équivalent comme réaction caractéristique des carbonyles.

I. *Préparation de la dioxime et de la diphénylhydrazone.* — Les réactions couramment employées pour la diagnose des fonctions cétone sont d'application difficile avec le corps étudié, par suite de sa faible solubilité dans l'alcool. Ainsi, l'obtention de la dioxime n'a été possible qu'en adoptant une technique quelque peu différente de celle habituellement employée, en particulier en remplaçant l'acétate par de l'éthylate de sodium.

Dans le cas de la phénylhydrazine, la préparation du dérivé correspondant s'est montrée encore plus difficile et l'on n'a pu réussir qu'en opérant en présence d'un réactif à la fois déshydratant et agent de condensation comme l'amidure de sodium.

a) *Dioxime*, $C^{29}H^{26}O^2N^2$.



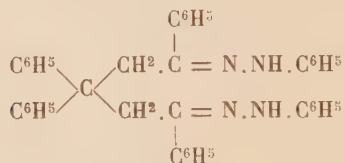
Mode opératoire. — La dicétone en suspension dans l'alcool est chauffée à reflux pendant quelques heures, en présence d'un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et de la quantité calculée d'éthylate de sodium. L'emploi d'éthylate de sodium à la place d'un alcali ou d'un sel minéral permet d'opérer au sein d'alcool à 96°, et la solubilité du diphénacyl-diphényl-méthane est par ce fait accrue.

La réaction se poursuit très lentement, au fur et à mesure que le produit se dissout, mais en prolongeant la durée de chauffage, on arrive à avoir une solution parfaitement claire. L'addition d'eau fait précipiter la dioxime, qui est essorée et purifiée par cristallisation dans de l'alcool dilué. On obtient

à la fin un produit cristallisé en aiguilles incolores et de point de fusion 191°-192° (bloc).

Analyses. — I. Subs. : 26 mg. 45 ; acide N/50 : 6 cm³ 28. — II. Subs. : 18 mg. 86 ; acide N/50 : 4 cm³ 30. Trouvé : N o/o = 6,49 et 6,40 (1). Calculé pour C²⁹H²⁶O²N² : N o/o = 6,45.

b) *Diphénylhydrazone* C⁴¹H³⁶N⁴.

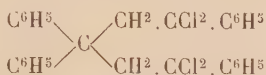


Mode opératoire. — A 2 g. de diphénacyl-diphénylméthane dissous dans 5 cm³ de xylène anhydre, on ajoute 1 gr. 2 de phénylhydrazine récemment distillée et 0 g. 4 d'amidure de sodium pulvérisé et pesé à l'abri de l'humidité. L'opération est conduite dans un petit ballon muni d'un tube de garde à chlorure de calcium. Après deux heures de contact, le tout est pris en masse, que l'on reprend par de l'eau légèrement acidulée ; la couche surnageante est lavée à l'eau, décantée et enfin séché sur du sulfate de sodium. Ensuite on chasse le xylène sous vide, on reprend le résidu par quelques gouttes de benzène et on ajoute un excès d'alcool : la diphénylhydrazone cristallise immédiatement en fines aiguilles incolores. On purifie le produit en le faisant recristalliser dans le mélange des mêmes solvants, ce qui fournit un produit pur, fondant à 184°5-185°5 (bloc). La diphénylhydrazone du diphénacyl-diphénylméthane n'est pas très stable ; à la longue les cristaux deviennent jaunâtres et finissent par se décomposer.

(1) Les dosages d'azote de ce travail ont été effectués par la méthode d'hydrogénation de Ter Meulen-Heslinga.

Analyses. — I. Subs : 22 mg. 83 ; acide N/50 : 7 cm³ 69. —
 II. Subs. : 19 mg. 22 ; acide N/50 : 6 cm³ 75. Trouvé : N o/o
 = 9,64 et 9,52. Calculé pour C⁴¹H³⁶N⁴ : N o/o = 9,59.

II. — *Action du pentachlorure de phosphore. Préparation du tétraphényl-1-3-3-5 tétrachloro-1-1-5-5 pentane,*



Le diphénacyl-diphényl-méthane traité par le pentachlorure de phosphore a fourni un dérivé tétrachloré. On a admis la formule ci-dessus pour le produit obtenu, sans en approfondir la constitution ; en effet, après les travaux de Bourguel (30) on sait que l'action du pentachlorure de phosphore sur les cétones peut conduire à différents dérivés chlorés, possédant les deux atomes de chlore fixés soit en α , α , soit en α , β .

A la suite des travaux de Lapworth (31), de Meyer, etc. et surtout de Lowry (32), on admet aujourd'hui que la réaction des halogènes avec les corps à carbouyle est en général précédée du passage du composé à sa forme énolique. Cependant, la démonstration de l'existence de la tautomérie céto-énol, qui a été faite pour les dicétones α (33) et pour les β (34), manque encore dans le cas des dicétones γ et δ .

Dans le diphénacyl-diphényl-méthane le passage à la forme énolique doit aussi avoir lieu, comme le prouvent les réactions de cyclisation (voir chapitre III), mais l'on n'a pu démontrer son existence en l'isolant.

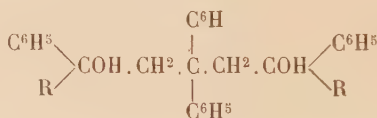
Mode opératoire. — L'obtention du dérivé tétrachloré est très facile ; il suffit de faire bouillir quelques minutes une solution de diphénacyl-diphényl-méthane dans le xylène anhydre avec la quantité calculée de pentachlorure de phosphore.

Dans un petit ballon dont le bouchon est traversé par le tube d'un réfrigérant à reflux, on met 0 gr. 4 de diphénacyl-diphényl-méthane dissous dans 10 cm³ de xylène anhydre et on ajoute 0 gr. 2 de pentachlorure de phosphore, pesés rapidement. On chauffe à l'ébullition pendant 10 à 15 minutes et la solution obtenue est lavée à l'eau, décantée et séchée. En chassant le xylène sous vide presque jusqu'à sec et en ajoutant de la ligroïne, le produit cristallise en longues aiguilles incolores, que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. Le corps pur fond à 159⁰-160⁰ (bloc).

Analyses. — I. Subs. : 28 mg. 62; ClAg : 4 mg. 22. — II. Subs. : 30 mg. 02; ClAg : 4 mg. 42. Trouvé : Cl o/o = 27,43 et 27,49. Calculé pour C²⁹H²⁴Cl⁴ : Cl o/o = 27,61.

III. — Action des organomagnésiens ⁽¹⁾.

Le diphénacyl-diphényl-méthane, réagissant sur les organomagnésiens R — Mg — X, devrait fournir, d'après la réaction normale des dicétones, des glycols 1-5 du type :



Effectivement il a été préparé trois de ces dérivés, ou R est respectivement égal à CH³, C²H⁵ et C⁶H⁵.

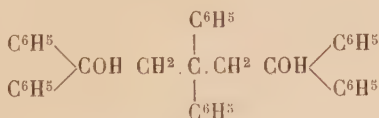
Mais on sait que les réactions de préparation des alcools tertiaires par action des organomagnésiens sur les cétones, sont le plus souvent accompagnées de réactions secondaires qui font baisser le rendement en carbinol. Les plus fréquentes sont la déshydratation de l'alcool pré-formé, la réduction ou bien l'énolisation de la cétone et la formation d'éthers-oxydes. Dans le cas particulier des dicétones, on peut aussi

(¹) Un résumé de cette partie du travail a fait l'objet d'une communication au 67^e Congrès des Sociétés Savantes, Paris, 1934.

avoir affaire à une réaction incomplète, portant sur un seul des carbonyles.

C'est encore un fait établi que l'apparition de réactions secondaires ainsi que leur ordre de grandeur varie avec la cétone en question aussi bien qu'avec la nature du réactif magnésien et que même les conditions opératoires peuvent avoir une grande influence. C'est ce que j'ai eu l'occasion de vérifier en étudiant la réaction de la dicétone avec l'iodure de méthyl-magnésium et les bromures d'éthyl et de phényl-magnésium. Tandis que ce dernier fournit le diol attendu accompagné d'un produit de déshydratation, dans l'action du bromure d'éthyl-magnésium on obtient comme corps secondaire un produit de la réaction incomplète du magnésium sur la cétone. Par contre, l'iodure de méthyl-magnésium a réagi d'une façon régulière, fournissant d'emblée le diol avec un bon rendement et sans qu'on ait pu isoler de produits secondaires en quantité appréciable.

a) *Action de $C^6H^5 - Mg - Br$. Préparation de l'héxaphényl-1-1-3-3-5-5 pentanediol 1-5, $C^{41}H^{36}O^2$.*



Mode opératoire. — Dans l'appareil habituel de préparation des magnésiens, on commence par préparer le bromure de phényl-magnésium, en partant de 0 g. 5 de magnésium et de 3 g. 5 de bromobenzène, dissous dans 10 cm³ d'éther rigoureusement anhydre. La réaction une fois terminée, on verse goutte à goutte une solution de 4 g. de diphenacyl-diphényl-méthane dans 15 cm³ de benzène anhydre, tout en augmentant la vitesse d'agitation. On décompose aussitôt par la glace pilée, on ajoute un peu de chlorure d'ammonium pour dissoudre la magnésie formée et on décante la couche

éthérée. Cette solution est lavée plusieurs fois à l'eau et ensuite séchée sur du sulfate de sodium. On chasse l'éther sous vide et on obtient une huile incolore, qui se prend en une masse cristalline après quelques heures.

Deux sortes de cristaux ont été séparés, des prismes de point de fusion instantanée 193^0 - 194^0 et des petits amas d'aiguilles fondant à 207^0 - 208^0 (bloc). La séparation de ces deux corps n'est pas aisée, parce que les solubilités sont voisines ; il faut opérer par cristallisations fractionnées dans un mélange alcool-benzène et trier les cristaux. Au fur et à mesure que les solutions s'enrichissent en un des produits, la séparation devient plus facile, si l'on a le soin de procéder à un bon amorçage.

Le corps de point de fusion 193^0 - 194^0 , cristallisé en prismes ou rhomboédres, est le diol cherché. Il est très soluble dans le benzène et ses homologues, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans la ligroïne. Purifié par cristallisation dans un mélange alcool-benzène, il retient une molécule d'alcool de cristallisation, qu'il perd aux environs de 140^0 . Privé de solvant par chauffage sous vide, ou par cristallisation dans un autre solvant, son point de fusion instantané est de 193^0 - 194^0 .

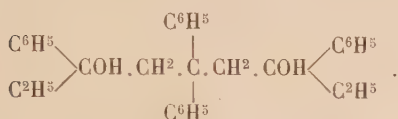
Analyses. — I. Subs. : 10 mg. ; CO_2 : 31 mg. 96 ; H_2O : 6 mg. 08. — II. Subs. : 17 mg. 69 ; CO_2 : 56 mg. 82 ; H_2O : 10 mg. 38. Trouvé : C o/o = 87,45 et 87,64 ; H o/o = 6,71 et 6,56. Calculé pour $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{O}_2$: C o/o = 87,81 ; H o/o = 6,47.

Le deuxième corps isolé, de point de fusion 207^0 - 208^0 est dû à l'action déshydratante du réactif magnésien sur le glycol, et cette réaction accompagne toujours la réaction principale, pouvant même prendre le pas sur elle si l'opération est conduite lentement. Mais si l'on modifie un peu la technique, par exemple, si au lieu de verser la solution de dicétone dans la solution magnésienne, on procède par ordre inverse, on peut préparer l'hexaphényl-pentanediol avec un rendement de 70 o/o.

Le corps de point de fusion 207° - 208° , qui a été identifié avec un dérivé cyclique de déshydratation du glycol, sera étudié dans le chapitre III.

b) Action de $C^2H^5 - Mg - Br$.

Préparation du Tétraphényl-1-3-3-5 diéthyl-1-5 Pentanediol-1-5, $C^{33}H^{36}O^2$.



Le mode opératoire déjà décrit, a permis de préparer ce glycol, en partant du bromure d'éthyl-magnésium et du diphénacyl-diphényl-méthane. Du produit brut de la réaction ont été séparés deux sortes de cristaux : des prismes de point de fusion 189° - 190° et des aiguilles fondant à 167° - 168° .

Le premier corps est le diol attendu, que l'on sépare de l'autre produit par des cristallisations fractionnées dans un mélange benzène-alcool ou benzène-ligroïne, en ayant soin de bien amorcer la cristallisation avec des germes d'une opération précédente.

Le tétraphényl-diéthyl-pentane-diols purifié en milieu alcoolique garde une molécule d'alcool de cristallisation, qu'il perd en fondant aux environs de 130° ; privé de solvant il fond à 189° - 190° (bloc).

Dans les premières opérations effectuées, le rendement en glycol n'a pas dépassé 20 o/o; ce n'est qu'après avoir étudié le corps de point de fusion 167° - 168° , c'est-à-dire la réaction secondaire qui accompagne la formation du diol, que la technique a pu être modifiée de façon à augmenter le rendement. Comme on le verra au chapitre suivant, le produit de point de fusion 167° - 168° prend naissance dans l'action incomplète du magnésien sur la dicétone, donc, contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'hexaphényl-pentane-

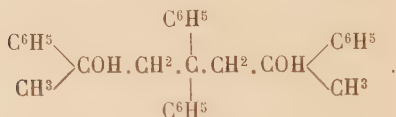
diol, on a dû modifier le mode opératoire de façon à avoir toujours un excès de magnésien. En opérant ainsi, le tétraphényl-diéthyl-pentanediol a été obtenu avec un rendement de 60 o/o.

Analyses. — I. Subs. : 18 mg. 50; CO² : 56 mg. 79; H²O : 13 mg. — II. Subs. : 17 mg. 69; CO² : 55 mg.; H²O : 12 mg. 50. Trouvé : C o/o = 85,00 et 84,90; H o/o = 7,86 et 7,90. Calculé pour C³³H³⁶O² : C o/o = 85,29; H o/o = 7,81.

c) *Action de CH³ — Mg — I.*

Préparation du Tétraphényl-1-3-3-5

Diméthyl-1-5 Pentanediol-1-5, C³⁴H³²O².



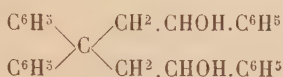
Ce glycol a pu être préparé par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur le diphenacyl-diphényl-méthane, en suivant le mode opératoire déjà décrit. Mais, au contraire des deux exemples précédents, l'action de l'iodure de méthyl-magnésium s'est montrée très régulière, conduisant d'emblée au glycol avec un rendement de 70 o/o et sans que des résidus on ait pu isoler des produits secondaires.

Le tétraphényl-diméthyl-pentanediol cristallise en longues aiguilles incolores, fondant à 166°-167° (bloc). Quand la purification a été faite en milieu alcoolique le produit garde une molécule d'alcool de cristallisation et les cristaux prennent le faciès prismatique; dans ce cas ils présentent un premier point de fusion avec perte du solvant à 110°. Le tétraphényl-diméthyl-pentanediol est assez soluble dans le benzène, ses homologues et l'éther; il est insoluble dans les autres solvants usuels.

Analyse. — I. Subst. : 13 mg. 14 ; CO^2 : 40 mg. 95 ; H^2O : 9 mg. 07. — II. Subst. : 14 mg. 70 ; CO^2 : 45 mg. 86 ; H^2O : 9 mg. 98. Trouvé : B o/o = 85,00 et 85,07 ; H o/o = 7,70 et 7,59. Calculé pour $\text{C}^{31}\text{H}^{32}\text{O}^2$: C o/o = 85,27 ; H o/o = 7,33.

IV. — *Hydrogénation catalytique.*

Le diphénacyl-diphényl-méthane a été soumis à l'hydrogénation catalytique dans le but d'obtenir le glycol bisecon-
daire :

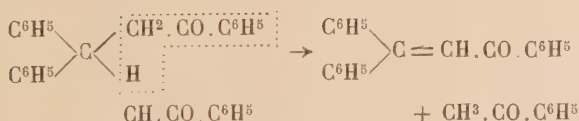


mais on n'a pu isoler que son dérivé de cyclisation avec élimination d'eau. Cependant, l'obtention de ce corps cyclisé montre que le glycol a dû se former intermédiairement, ce qui apporte encore un argument de plus à la caractérisation des deux fonctions cétone.

L'étude du dérivé cyclique obtenu sera faite au chapitre suivant.

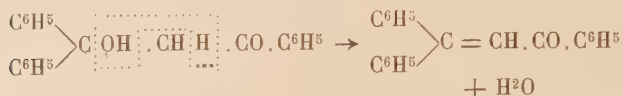
D. — PYROLYSE

L'action de la chaleur sur la dicétone étudiée a fourni une preuve concluante en faveur de sa constitution δ -dicétonique. En effet, ce composé subit une décomposition par pyrolyse, donnant lieu à la formation de deux corps connus, qui ont été identifiés : l'acétophénone et le diphenyl-benzoyl-éthylène :



Cette réaction, dont l'allure n'est pas influencée par la présence de déshydratants, ne peut pas être comparée avec

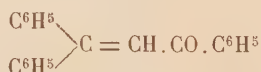
celle qui fournit aussi le diphényl-benzoyl-éthylène à partir du carbinol cétonique de Dilthey et Last :



fait déjà souligné à la page 19.

Mode opératoire. — Si l'on chauffe le corps étudié aux environs de 200°, on remarque qu'après la fusion, le liquide devient jaune, et que ce changement est accompagné d'un abondant dégagement de vapeurs qui vont se condenser sur la partie froide du tube, en même temps qu'on perçoit une odeur intense d'acétophénone. Le tube est maintenu incliné de façon à éviter le mélange du liquide condensé sur les parois avec le résidu jaune ; on le coupe immédiatement après l'opération pour séparer les deux portions.

Le résidu est constitué par une masse amorphe, jaune, qui se dissout facilement dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, cette solution laisse déposer de beaux cristaux jaunes, qui ont comme point de fusion 92°-93° (bloc). Ce corps s'est montré identique au diphényl-benzoyl-éthylène de Kohler et Johnstin :



qui fond à 92°-93° ; en effet, le point de fusion du mélange est le même.

Comme confirmation de ce résultat, on a eu recours à une réaction bien caractéristique : la transformation en tétraphényl-1-1'-3-3' rubène, que C. Moureu, C. Dufraisse et N. Drisch ont obtenu à partir du diphényl-benzol-éthylène (35). Traité dans les mêmes conditions, le corps jaune obtenu dans la pyrolyse de la dicétone étudiée a bien fourni le composé rubénique attendu, caractérisé par les bandes de son spectre d'absorption (4650, 4950 et 5300 Å).

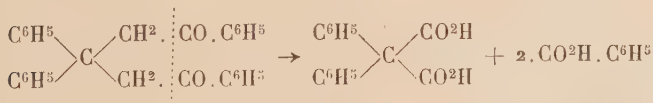
Donc, le produit jaune issu de la décomposition du diphénacyl-diphényl-méthane est bien le diphényl-benzoyl-éthylène.

Le liquide qui est condensé sur les parois du tube, pendant le chauffage, avait une odeur intense d'acétophénone. Après l'avoir séparé en deux parties, on les a traitées l'une par la phénylhydrazine et l'autre par le chlorhydrate de semicarbazide, dans les conditions habituelles de ces réactions. Les produits obtenus ont été purifiés et ensuite leurs points de fusion comparés avec ceux des dérivés correspondants préparés à partir de l'acétophénone pure (104° - 105° pour la phénylhydrazone et 200° - 201° pour la semicarbazone). L'identité des produits comparés a été pleinement confirmée par la concordance des températures de fusion observées.

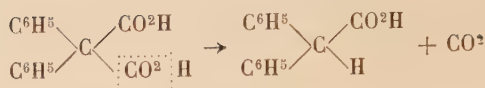
En résumé, le produit de la condensation de l'acétophénone avec la benzophénone, a fourni par pyrolyse deux corps qui ont été identifiés : le diphényl-benzoyl-éthylène et l'acétophénone, résultat qui est en parfait accord avec la structure δ -dicétonique qui lui avait été attribuée.

E. — SCISSION OXYDANTE

La molécule du diphénacyl-diphényl-méthane, soumise à l'action des oxydants, doit se scinder avec formation de deux molécules d'acide benzoïque et d'une molécule d'acide diphényl-malonique :



L'acide diphényl-malonique n'étant pas stable, c'est en réalité son produit de décarboxylation que l'on obtient, l'acide diphényl-acétique (36) :



Mode opératoire. — 2 g. de diphénacyl-diphényl-méthane sont dissous dans 20 cm³ d'acide acétique cristallisable ; on ajoute 5 à 6 fois la quantité calculée d'acide chromique pur et on chauffe à reflux pendant 3 heures. Ensuite la solution est diluée et neutralisée, il se précipite un produit jaunâtre, que l'on purifie par deux cristallisations dans l'alcool à 50 o/o. Ce corps est incolore et fond à 148°-149° ; il s'est montré identique à l'acide diphényl-acétique de point de fusion 148°-149°.

Le résidu de la séparation de l'acide diphényl-acétique est épuisé à l'éther, la couche éthérée décantée et l'éther chassé sous vide. On reprend le résidu par l'eau bouillante, on filtre et on laisse refroidir ; il se sépare un corps cristallisé en paillettes brillantes, de point de fusion 120°-121°. Ce produit n'est autre que l'acide benzoïque, comme le montre le point de fusion du mélange.

BIBLIOGRAPHIE

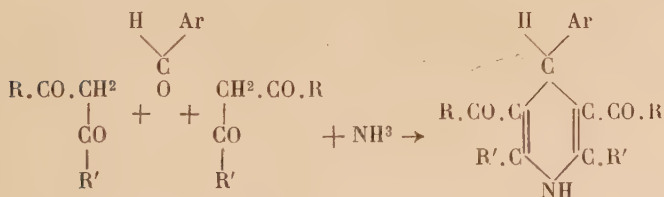
27. E. KOHLER et K. R. JOHNSTIN. — *Am. Chem. J.*, **33** (1905), 41.
28. W. DILTHEY et E. LAST. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **37** (1904), 2639.
29. A. HANTZSCH. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **32** (1899), 578.
30. M. BOURGUEL. — *C. R.*, **177** (1921), 823 ; **178** (1924), 1557.
31. A. LAPWORTH. — *J. Chem. Soc.*, **83** (1903), 1114 ; **85** (1904), 30.
32. T. LOWRY. — *J. Chem. Soc.*, **75**, (1899), 221 ; **127** (1925), 1328, etc.
33. C. DUFRAISSE et H. MOUREU. — *C. R.*, **180** (1925), 1946.
34. L. KNORR. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **44** (1911), 1138 ; **44** (1911), 2767.
35. C. MOUREU, C. DUFRAISSE et N. DRISCH. — *C. R.*, **190** (1930), 548.
36. A. JENA. — *Ann. der. Chem.*, **155** (1870), 77.

CHAPITRE III

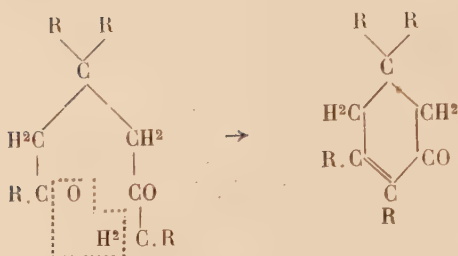
LES RÉACTIONS DE CYCLISATION DES DICÉTONES δ

A. — APERÇU HISTORIQUE

Les premiers travaux au sujet de la cyclisation de composés δ dicétoniques sont dus à Hantzsch (37), à Engelmann (38) et à Paal et Strasser (39) et concernent la préparation des dihydro-pyridines. Ces auteurs n'isolent pas les δ dicétones formées vraisemblablement comme termes intermédiaires, ils préparent directement les dérivés pyridiniques en condensant un aldéhyde avec un ester β cétonique, en présence d'ammoniac :



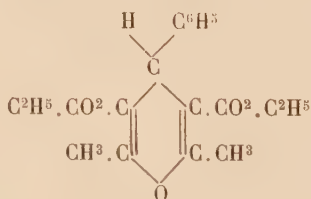
C'est Knœvenagel (40) qui a généralisé la synthèse de Hantzsch et l'a appliquée aux δ dicétones. Toutefois, d'après cet auteur, la formation de dérivés pyridiniques à partir des δ dicétones n'a pas toujours lieu ; s'il existe un groupement méthylène en position ϵ , il se forme de préférence des corps à noyau cyclohexénonique (41) :



Plus tard, Blaise et Montagne (42) ont établi que l'on peut obtenir des composés pyridiniques même à partir des δ dicétones possédant un méthylène en position ϵ , à la condition de remplacer l'ammoniac par l'hydroxylamine.

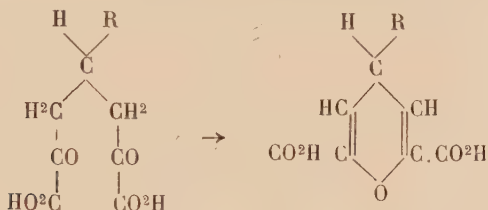
Par contre, l'action de l'amidure de sodium conduit à des résultats tout à fait différents, d'après les travaux de Bauer (43) ; continuant des recherches entreprises avec Haller, Bauer a montré que tandis que les dicétones ϵ et ζ fournissent des dérivés cyclopenténoniques et cyclohexénoniques par l'action de l'amidure de sodium, les δ dicétones donnent des dérivés sodés qui, traités par l'eau, régénèrent les corps initiaux sans formation de composés cycliques.

Le premier exemple de cyclisation oxydique de dicétones δ a été donné par Hantzsch (44). En faisant réagir l'éther acétyl-acétique avec la benzaldéhyde en présence de méthylamine, cet auteur a obtenu un dérivé non azoté, auquel il attribue la constitution :

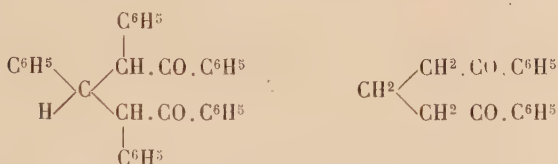


Cependant, c'est surtout aux travaux de Blaise et Gault, puis de Dilthey et ses collaborateurs que l'on doit nos connaissances au sujet de la cyclisation oxydique. Dans toute

une série de communications, Blaise et Gault (45), puis Gault (46), ont décrit différents acides γ pyran-dicarboxyliques, obtenus par déshydratation d'acides δ cétoniques :

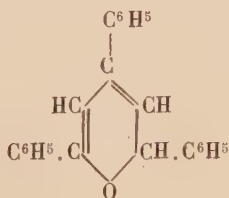


Quant aux γ pyrans simples, Blaise et Gault ont essayé en vain de les obtenir par décarboxylation des acides pyran-dicarboxyliques ou par cyclisation de la benzamarone et de la diphenyl-pentanedione :

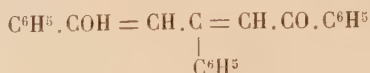


Plus récemment, Dilthey et ses collaborateurs (47) n'ont pas davantage réussi à former les γ pyrans qui correspondent aux δ dicétones résultant de la condensation de cétones entre elles ou avec un aldéhyde. Comme ils opèrent en présence de perchlorure de fer, ils obtiennent d'emblée, sans isoler de terme intermédiaire, le produit d'oxydation du pyran, c'est-à-dire le dérivé pyrylium, sous forme de ses sels simples ou doubles.

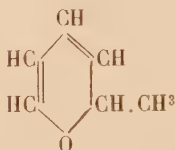
Les deux seuls pyrans à fonction simple, trouvés dans la littérature, sont, l'un, le triphényl-2-4 6 α -pyran ;



préparé par Dilthey (48) en réduisant le céto-alcool :



l'autre, le méthyl- α -pyran :



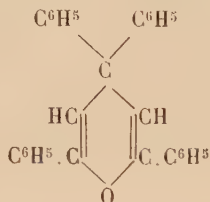
qui aurait été obtenu par Windaus et Tomich (49) à partir du mannitane. A ma connaissance, il n'a pas été décrit de γ pyran à fonction simple, c'est-à-dire ne portant aucune autre fonction dans le cycle ou en chaîne latérale.

B. — LA CYCLISATION EN γ PYRAN (1)

Le principal obstacle à l'obtention de corps pyraniques est la cyclisation en dérivés cyclohexénoniques, parce que la structure de ces derniers est beaucoup plus stable que celle des premiers. On évite cet obstacle si l'on supprime les méthylènes en ε par rapport aux carbonyles, par exemple en terminant le chaîne, à ses extrémités, en δ , par des aryles. Cependant, comme on vient de le voir, même dans ces conditions, les γ pyrans restent des corps peu accessibles.

Ayant en mains une dicétone δ du type de celles dont la cyclisation ne peut pas dévier vers les cyclohexénones, j'ai repris à mon tour la question et j'ai eu la chance de réussir. Le diphénacyl-diphényl-méthane soumis à l'action des déshydratants, a fourni le γ pyran correspondant, le tétra-phényl-2-4-4.6 γ pyran :

(1) Il va sans dire qu'il n'est pas question ici des pyrones, édifice beaucoup plus stable que les pyrans.



Pour interpréter cette réaction, il faut admettre que la déshydratation est précédée de l'énolisation des deux groupements carbonyle. Or, la présence des quatre phényles dans la molécule doit précisément favoriser l'énolisation. Mais le fait d'avoir quatre substituants électronégatifs n'est pas suffisant pour expliquer l'obtention du dérivé pyranique, parce qu'alors serait incompréhensible l'échec dans le cas de la benzamarone, qui comporte cinq phényles comme substituants.

La position des groupements électronégatifs doit jouer un rôle aussi important que leur nombre, et dans la molécule du diphénacyl-diphényl-méthane l'absence de substituants à la place des atomes d'hydrogène sur les carbones 2 et 4 doit faciliter le passage à la forme énolique et être ainsi à l'origine de la réussite de la cyclisation.

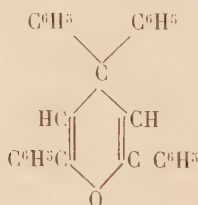
Dans la molécule de la benzamarone (voir p. 37), la présence des phényles substituants en 2-4 doit rendre difficile l'énolisation, donc la fermeture du cycle. Cette hypothèse est confirmée par le résultat de mes essais de cyclisation de la tétraphényl-1-3-3-5 dibromo-2-4 pentanedione-1-5. En effet, ce composé (qui a été décrit à la page 21), au contraire du diphénacyl-diphényl-méthane duquel il dérive, montre une grande résistance à l'action des déshydratants; malgré plusieurs essais conduits de la façon la plus énergique, le dibromo-pyran correspondant n'a pas pu être obtenu. Or, si l'on compare la structure des deux dicétones en question :



on ne peut attribuer ce fait qu'à la présence en 2-4 des deux substituants électronégatifs, en espèce les deux atomes de brome. On pouvait en inférer que le brome diminue la stabilité du cycle : il n'en est rien, bien au contraire, puisque le dibromo-pyran a été préparé par bromuration directe du pyran (voir p. 46) et se montre même beaucoup plus stable que ce dernier. C'est donc seulement parce qu'elle est entravée par la présence des deux atomes de brome que la cyclisation n'a pas lieu.

Remarquons encore que les acides γ pyran-dicarboxyliques de Blaise et Gault, dérivent de diacides δ cétoniques non substitués en 2-4 et que la dicétone de laquelle dérive le triphényl-2-4-6 α -pyran préparé par Diltthey (réf. 48) ne comporte pas non plus de substituants sur les carbones 2 et 4.

C. — ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CYCLISATION EN γ PYRAN.
LE TÉTRAPHÉNYL-2-4-4-6 γ PYRAN, $\text{C}^{29}\text{H}^{22}\text{O}$



Mode opératoire. — 2 g. de diphenacyl-diphényl-méthane dissous dans 8 cm³ de xylène anhydre sont chauffés à reflux pendant une heure, en présence d'un excès d'anhydride phosphorique. L'opération est conduite dans un tube dont le bouchon est traversé par un réfrigérant ascendant, le tout

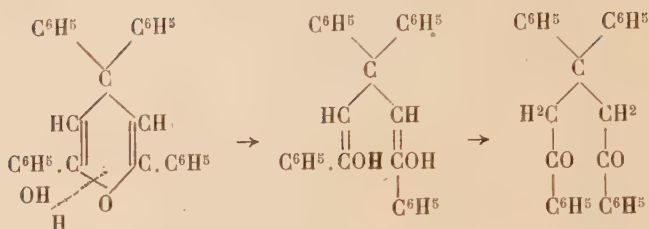
protégé de l'humidité par une bonne garde à chlorure de calcium. Après refroidissement, on sépare par décantation la solution jaune de la masse vitreuse d'acide phosphorique, qui reste adhérente aux parois du tube. On chasse le xylène sous vide presque jusqu'à siccité et on ajoute un peu d'éther de pétrole (Eb. 35° - 50°) : le produit cristallise immédiatement. On l'essore le plus rapidement possible et on le sèche soigneusement dans un bon vide sulfurique. Le produit ainsi obtenu présente encore une légère teinte jaune, il n'est pas suffisamment pur ; on peut procéder à sa purification en le dissolvant dans le moins possible de xylène anhydre et en le faisant recristalliser par addition d'éther de pétrole. En raison de la sensibilité du produit à l'hydrolyse, ces opérations doivent être conduites le plus rapidement possible et les solvants employés rigoureusement anhydres. Il faut surtout éviter un contact prolongé des cristaux avec le solvant.

En partant de 2 g. de diphénacyl-diphényl-méthane, on a obtenu dans les préparations les plus réussies 1 g. 3 de tétraphényl- γ pyran, ce qui correspond à un rendement de 67 o/o. On récupère toujours par évaporation des eaux-mères un peu de dicétone inaltérée, soit que la réaction ne soit pas complète, ou, ce qui est plus probable, que la séparation du dérivé pyranique ne se fasse assez rapidement pour empêcher toute hydrolyse.

On peut aussi employer l'iode comme déshydratant à la place de l'anhydride phosphorique, mais le rendement n'en est pas amélioré.

Propriétés. — Le tétraphényl-2-4-4-6 γ -pyran cristallise en aiguilles incolores, de point de fusion instantanée 157° - 158° . Il est soluble dans le benzène et ses homologues et dans l'éther, insoluble dans la ligroïne.

Au contraire des acides pyran-carboxyliques de Blaise et Gault, le tétraphényl- γ -pyran se montre très sensible à l'hydrolyse, fixant facilement une molécule d'eau avec ouverture du cycle et régression à la dicétone initiale :



Si par exemple on essaie de le purifier par cristallisation dans l'alcool, on ne récolte que du diphenacyl-diphenyl-méthane, et il suffit même de laisser les cristaux en contact avec un solvant non anhydre pour que l'hydrolyse ait lieu. Cette transformation est si nette sur le produit à l'état cristallin, qu'il est possible de la suivre au microscope. On voit les contours des longues aiguilles du dérivé pyranique devenir de plus en plus flous et au bout de 10 à 15 minutes les cristaux ont pris le faciès prismatique du diphenacyl-diphenyl-méthane; il ne reste plus alors aucune aiguille du corps primitif. Cependant, une fois le produit séparé des eaux-mères et bien séché, il se conserve parfaitement, et des échantillons préparés depuis quelques mois et conservés dans des tubes simplement bouchés, sont encore inaltérés.

Le tétraphényl-2-4-4-6 γ -pyran n'est pas phototrope.

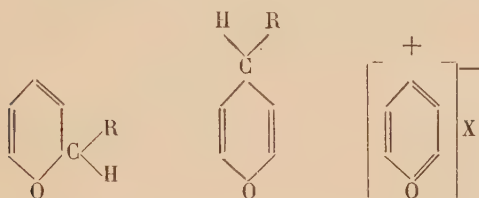
Analyses. — I. Subs. : 15 mg. 62; CO^2 : 51 mg. 33; H^2O : 8 mg. 18. — II. Subs. : 15 mg. 20; CO^2 : 50 mg. 02; H^2O : 7 mg. 99. Trouvé : C o/o = 89,62 et 89,75; H o/o = 5,86 et 5,88. Calculé pour $\text{C}^{29}\text{H}^{22}\text{O}$: C o/o = 90,27; H o/o = 5,74.

D. — REMARQUES SUR L'APTITUDE DE L'OXYGÈNE PYRANIQUE A PASSER A L'ÉTAT OXONIUM

La tendance qu'a l'oxygène à passer à l'état oxonium en formant un ion positif confère souvent des propriétés basiques aux composés oxygénés, principalement à ceux dont l'oxygène est sous la forme oxydique.

Cette singularité, signalée dès 1869 par Bloomstrand (50), a fait depuis lors l'objet de nombreuses recherches.

En ce qui concerne le cas particulier des pyrans, un dérivé oxonium d'un type spécial peut prendre naissance par oxydation, pourvu qu'il existe au moins un atome d'hydrogène sur le carbone simplement lié du cycle, c'est-à-dire en α ou en γ , suivant que le pyran est du type α ou γ :

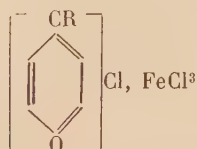


Ce sont les dérivés pyrylium, dont les termes plus simples ne sont généralement isolables que sous forme de sels ou même de combinaisons moléculaires (sels doubles, etc.) (51).

Les halogènes, par exemple, transforment les γ -pyrans, γ -monosubstitués, en halogénures de pyrylium :



avec le perchlorure de fer comme oxydant, il peut se faire le chlorure double de pyrylium et de fer (Dilthey) :



Au contraire, si le carbone simplement lié du cycle pyrani-

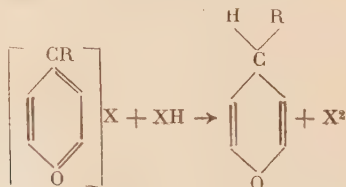
que ne porte pas d'hydrogène, s'il est bisubstitué, l'oxydation ne peut plus déterminer le passage de la forme « quinoïde » du pyran à la forme « benzoïde » du pyrylium. Il n'est pas possible en effet, d'éliminer par une réaction régulière d'oxydation, le substituant qui est en trop par rapport à la configuration triénique du cycle final.

En conséquence, les γ -pyrans étudiés dans le présent mémoire, et qui sont γ -bisubstitués, ne doivent pas être aptes à prendre la forme pyrylium. En particulier, l'action des halogènes ne peut pas avoir la même allure que dans les réactions étudiées par Fosse ainsi que par Blaise et Gault.

Le tétraphényl- γ -pyran soumis à l'action du brome, a bien fourni un composé dibromé, de point de fusion 215°-216°. Mais ce corps, dont la formation est accompagnée d'un abondant dégagement de vapeurs d'acide bromhydrique, présente une stabilité remarquable vis-à-vis des réactifs, et, fait capital, il se montre complètement dépourvu des propriétés oxydantes signalées dans les dérivés monohalogénés de Fosse et dihalogénés de Blaise et Gault (1). Chauffé pendant une heure à l'ébullition avec une solution alcoolique d'iodure de potassium, il cristallise inaltéré par refroidissement, sans que la moindre trace d'iode soit mise en liberté. De plus, et au contraire du tétraphényl- γ -pyran, le dérivé bromé est insensible à l'action de l'eau, pouvant être récupéré quantitativement après avoir été chauffé à l'ébullition pendant quelques heures, en présence d'un agent hydrolysant.

Tout cet ensemble de faits empêche évidemment d'admettre

(1) Le pouvoir oxydant de certains dérivés pyrylium est en relation avec leur tendance à revenir au type pyranique, par une réaction inverse de celle de leur formation :

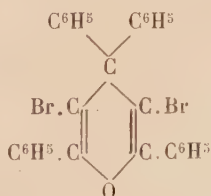


pour le dérivé bromé du tétraphényl- γ -pyran une structure semblable à celle des composés halogénés décrits par les auteurs précités.

D'ailleurs, la molécule du diphenacyl-diphényl-méthane présente dans son ensemble un caractère nettement négatif, comme il ressort du résultat des essais de préparation de sels de la tétraphényldihydro-pyridine (voir p. 49). En effet dans ce composé, la basicité de l'atome d'azote est neutralisée par le reste de la molécule, de sorte qu'il n'est plus possible de mettre en évidence cette basicité par la formation de sels. Il doit être de même si à la place d'un atome d'azote se trouve un atome d'oxygène.

Il n'est donc pas surprenant que je n'aie constaté aucune tendance à la formation de dérivés oxonium, pas plus sous la forme de dérivés d'addition avec les sels, les acides ou les polyphénols, que sous la forme de dérivés pyrylium proprement dits.

Quelle doit être, dès lors, la constitution du dérivé dibromé ? Sa remarquable stabilité à l'hydrolyse, en opposition avec l'instabilité du tétraphényl- γ -pyran, peut aisément s'interpréter en admettant que le brome s'est fixé *sur le noyau lui-même*. Cette hypothèse s'accorde bien avec l'expérience, puisque, comme on l'a déjà signalé, le brome agit par substitution et non par addition. Donc, la constitution la plus vraisemblable à attribuer au corps dibromé, serait celle d'un tétraphényl-2-4-4-6 dibromo-3-5 γ -pyran :

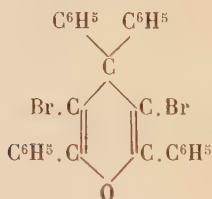
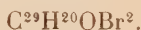


Ce composé peut être considéré comme un dérivé de cyclisation de la tétraphényl-1-3-3-5 dibromo-2-4 pentanedione-1-5,

décrite à la page 21. On a eu déjà l'occasion de signaler (p. 39), le peu d'aptitude montré par cette dicétone à la cyclisation, dû à la présence des deux atomes de brome en 2-4. On conçoit cependant, et des exemples analogues ne font pas défaut, que si par une voie détournée on arrive à construire le même édifice cyclique, qu'il doive présenter une stabilité exceptionnelle, ce qui est bien le cas pour le tétraphényldibromo- γ -pyran. Paul a montré tout récemment (52) que l'introduction d'un atome de brome en β , par rapport au pont oxydique, dans le noyau dihydropyranique, augmente la stabilité du cycle. A plus forte raison, l'introduction de deux atomes de brome dans le noyau γ -pyranique, doit conduire à une structure très stable.

L'hypothèse de l'action des halogènes par substitution dans le noyau est aussi d'accord avec l'obtention d'autres dérivés bromés, préparés par la suite.

Le tétraphényl-2-4-6 dibromo-3-5 γ -pyran,



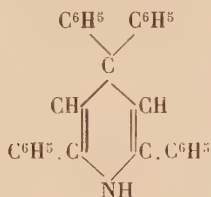
Mode opératoire. — Si à une solution sulfocarbonique de tétraphényl-pyran, on ajoute à froid une solution à 20 o/o de brome dans du sulfure de carbone, le brome est absorbé petit à petit, avec un abondant dégagement de vapeurs d'acide bromhydrique, qui se maintient pendant toute la réaction. Dès que la solution est saturée de brome, le produit commence à cristalliser, mais les cristaux formés sont jaunes et il faut les redissoudre en ajoutant du solvant.

Quand l'absorption est terminée, on lave plusieurs fois la solution à l'hyposulfite, puis à l'eau et finalement on la sèche. Le volume est réduit de moitié, ce qui entraîne la cristallisation, qu'on peut rendre plus rapide par addition de ligroïne. Le produit est purifié par une nouvelle cristallisation.

Le tétraphényl-dibromo- γ -pyran fond à 215^0 - 216^0 (bloc) et cristallise en tablettes incolores solubles dans le benzène et peu solubles dans les autres solvants usuels. C'est un corps très stable, insensible à l'action des agents hydrolysants et privé de propriétés oxydantes.

Analyses. — I. Subs. : 17 mg. ; BrAg : 11 mg. 17. — II. Subs. : 15 mg. 02 : BrAg 10 mg. 36. Trouvé : Br o/o 29,40 et 29,37. Calculé pour $C^{29}H^{20}OBr^2$: Br o/o 29,39.

E. — FORMATION DE LA
TÉTRAPHÉNYL-2-4-4-6 DIHYDRO-1-4 PYRIDINE $C^{29}H^{23}N$.



L'essai de cyclisation du diphenacyl-diphényl-méthane en dérivé de la dihydro-pyridine, a été effectué pour confirmer la constitution du composé pyranique.

En effet, la réaction qui donne naissance au tétraphényl- γ -pyran doit conduire, en présence d'ammoniac au corps dihydro-pyridique correspondant (53).

L'action directe du gaz ammoniac sec a bien fourni le dérivé attendu; néanmoins, la technique décrite ci-dessous s'est montrée plus commode et elle a conduit au composé dihydro-pyridique avec un rendement voisin de la théorie.

Mode opératoire. — Dans 20 cm³ d'acide acétique cristallisable on dissout 4 g. de diphénacyl-diphényl-méthane; on ajoute 3 à 4 g. d'acétate d'ammonium pur et on chauffe à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le produit cristallise en longues aiguilles incolores qui fondent à 235°-236° (bloc). Le corps est pur d'emblée; son point de fusion se maintient après recristallisation dans l'acide acétique ou dans le benzène.

Le poids de produit obtenu est de 3 g. 6, ce qui correspond à un rendement de 92 o/o.

Seuls le benzène, ses homologues et l'acide acétique dissolvent, à chaud, la tétraphényl-dihydro-pyridine; dans les autres solvants elle est pratiquement insoluble.

Les cristaux présentent le changement phototropique: d'incolores à l'obscurité il passent au violet par exposition à la lumière, pour redevenir incolores une fois remis à l'obscurité (voir chap. IV).

On a cherché à mettre en évidence le caractère basique de la tétraphényl-dihydro-pyridine. On sait cependant que la nature et le nombre de substituants dans un noyau pyridique exerce une grande influence sur les propriétés des corps qui le contiennent.

Dilthey et ses collaborateurs, qui ont étudié systématiquement cette influence (54), ont pu dégager quelques conclusions intéressantes. Ainsi, au fur et à mesure que dans la molécule de la pyridine les atomes d'hydrogène sont remplacés par des aryles, la solubilité dans l'eau et la capacité de formation de sels avec les acides vont en diminuant. Ces auteurs ont encore pu préparer le chlorhydrate de la triphényl-2-4-6 pyridine, mais seulement en opérant en milieu non aqueux, tandis que pour la tétraphényl-2-4-5-6 pyridine et pour la penta-phényl-pyridine, ce sel n'a pas pu être obtenu, malgré de nombreux essais. Même avec les pyridines triphénylées l'obtention de sels est déjà difficile; Allen

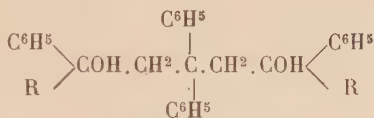
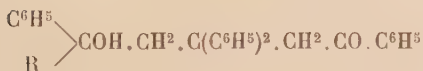
et Barker (55), qui ont préparé la triphényl-2-3-5 pyridine, n'ont pas réussi à isoler que le picrate de cette base.

L'influence des substituants électronégatifs sur les propriétés du noyau devait se maintenir dans le cas des hydro-pyridines; c'est ce que j'ai constaté en essayant la préparation de sels de la tétraphényl-2-4-4-6 dihydro-1-4 pyridine. Même en opérant dans des solvants anhydres, son chlorhydrate n'a pas pu être isolé.

Analyses. — I. Subs. 29 mg. 34. Acide N/50 : 3 cm³ 77. — II. Subs. : 27 mg. 85. Acide N/50 : 3 cm³ 65. Trouvé : N o/o = 3,60 et 3,61. Calculé pour C²⁰H²³N : N o/o = 3,63.

F. — CYCLISATION EN DÉRIVÉS DIHYDRO ET TÉTRAHYDRO-PYRANIQUES

L'action des organomagnésiens sur le diphénacyl-diphényl-méthane, non seulement a servi à la caractérisation dans la molécule de ce composé des deux fonctions cétone, mais a servi aussi à préparer les dérivés mono et dihydroxylés des types :



susceptibles de fournir des corps cycliques par élimination d'eau.

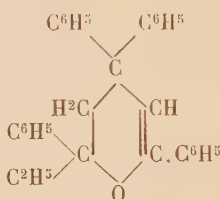
En effet, l'action du réactif de Grignard sur la δ dicétone, a conduit à divers dérivés cycliques à noyau dihydro ou tétrahydro-pyranique, à côté des diols bitertiaires normaux.

D'autres réactions, comme la réduction catalytique et la condensation avec l'aldéhyde benzoïque ont donné lieu également à la formation de composés cycliques. D'une façon

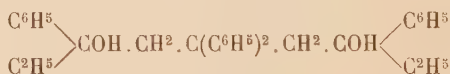
générale, on peut dire qu'il y a une grande tendance à la fermeture du cycle toutes les fois que les atomes de carbone 1 et 5 sont porteurs de fonctions susceptibles de prendre part à une élimination d'eau. Ces différents cas vont être passés successivement en revue.

I. — DÉRIVÉS DIHYDRO-PYRANIQUES

a) *Tétraphényl-2-4-4-6 éthyl-2 dihydro-pyran*, $C^{34}H^{28}O$.



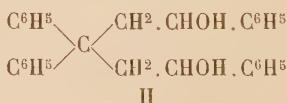
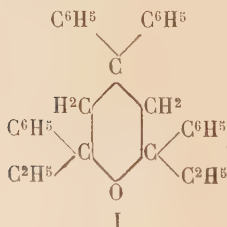
Dans l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur le diphenacyl-diphényl-méthane, on a obtenu à côté du glycol normal :



de point de fusion 189° - 190° (voir p. 29), un autre produit fondant à 167° - 168° . La constitution de ce deuxième corps a fait l'objet de quatre hypothèses :

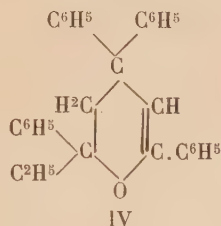
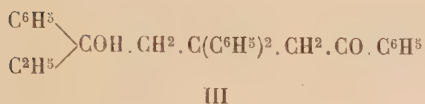
1° *dérivé tétrahydro-pyranique* (I), résultant de l'action déshydratante du réactif magnésien sur le diol pré-formé :

2° *glycol bisecondaire* (II), provenant de l'action réductrice du magnésien sur la dicétone :



3° *carbinol cétonique* (III), issu de la réaction incomplète du réactif magnésien sur la dicétone, portant sur un seul des carbonyles :

4° *dérivé dihydropyranique* (IV), résultant de la cyclisation avec élimination d'eau, du carbinol cétonique précédent :



Les résultats des analyses effectuées sur le corps de point de fusion 167°-168°, montre que seule la dernière hypothèse est à retenir :

	C o/o	H o/o
I) dérivé tétrahydropyranique	88,73	7,67
II) glycol bisecondaire	88,25	6,91
III) carbinol cétonique	85,66	6,96
IV) dérivé dihydro-pyranique	89,70	6,81
Résultats des analyses	{ 89,52	6,91
	{ 89,24	6,87

On voit que la concordance entre les chiffres expérimentaux et les valeurs calculées pour la formule dihydro-pyranique est bien satisfaisante.

De plus, en étudiant soigneusement la réaction du bromure d'éthyl-magnésium sur le diphenacyl-diphényl-méthane, on a pu constater que si, au lieu de verser la solution de dicétone dans le magnésien, on opérait inversement, le rendement en glycol diminuait, tandis qu'augmentait celui du corps de point de fusion 167°-168°. Donc, ce produit doit prendre naissance dans l'action du magnésien sur la dicétone elle-même et non sur le diol pré-formé. Le fait d'aboutir au composé cyclique et non au carbinol cétonique inter-

médiaire est aussi d'accord avec la tendance à la fermeture du cycle, dont les dérivés du diphénacyl-diphényl-méthane ont fourni maints exemples.

Citons encore à l'appui de la structure envisagée, l'obtention d'un dérivé monobromé.

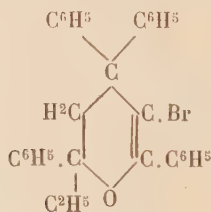
Le sous-produit de la préparation du tétraphényl-éthyl-pentane-diol serait alors le tétraphényl-2-4-4-6 éthyl-2 dihydro-pyran.

Préparation. — On a vu à la page 29 que la formation du tétraphényl-éthyl-dihydro-pyran accompagne toujours celle du glycol normal. Si c'est l'obtention du corps dihydro-pyranique que l'on a comme but, on modifie la technique de la réaction de façon à avoir toujours un excès de solution de dicétone. On peut ainsi préparer le tétraphényl-éthyl-dihydro-pyran avec un rendement de 80 o/o.

Le tétraphényl-2-4-4-6 éthyl-2 dihydro-pyran cristallise en fines aiguilles incolores, très solubles dans le benzène et ses homologues, peu solubles dans l'éther, et insolubles dans l'alcool et dans la ligroïne. Son point de fusion instantanée est de 167°-168°, et il cristallise sans solvant de cristallisation.

Analyses. — I. Subs. : 15 mg. 05; CO² : 48 mg. 86; H²O : 9 mg. 26. — II. Subs. : 14 mg. 71; CO² : 47 mg. 91; H²O : 9 mg. 10. Trouvé : C o/o = 89,24 et 89,52; H o/o = 6,87 et 6,91. Calculé pour C³¹H²⁸O : C o/o = 89,70; H o/o = 6,81.

b) *Tétraphényl-2-4-4-6 éthyl-2 bromo-5 dihydro-pyran*,
C³¹H²⁷OBr.



Une solution sulfocarbonique de tétraphényl-éthyl-dihydro-pyran, traitée par le brome à froid, fournit un dérivé de substitution monobromé.

Quand on suit l'action du brome, on observe qu'il commence par réagir par addition ; en effet, la décoloration est instantanée et on n'observe pas de dégagement gazeux ni de trouble dans la solution. Mais au fur et à mesure que se poursuit la réaction, l'absorption devient de plus en plus lente et elle s'accompagne d'un abondant dégagement de vapeurs d'acide bromhydrique.

Il est donc bien probable que le brome se fixe tout d'abord sur la double liaison ; après, l'action répulsive du radical phényle en position 6 tendrait à expulser le deuxième atome de brome, qui serait éliminé sous la forme d'acide bromhydrique. On aurait ainsi comme produit final un corps monobromé, ce qui correspond bien au résultat expérimental.

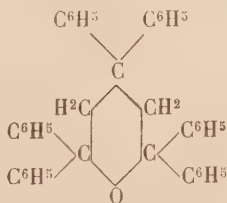
Le tétraphényl-2-4-4-6 éthyl-2 bromo-5 dihydro-pyran cristallise en prismes incolores, de point de fusion 112° - 113° (bloc). Soluble dans le sulfure de carbone et dans le benzène, il est à peine soluble dans les autres solvants usuels.

Ce dérivé présente une grande stabilité, en particulier vis-à-vis des réactifs hydrolysants (56).

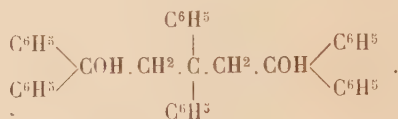
Analyses. — I. Subs. : 27 mg. 14 ; BrAg : 10 mg. 30. — II. Subs. : 25 mg. 18 ; BrAg : 9 mg. 52. Trouvé : Br o/o = 16,15 et 16,10. Calculé pour $C^{31}H^{27}OBr$: Br o/o = 16,14.

II. — DÉRIVÉS TÉTRAHYDRO-PYRANIQUES

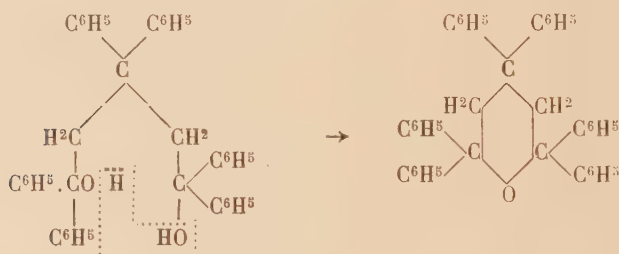
a) *Hexaphényl-2-2-4-4-6-6 tétrahydro-pyran*, $C^{41}H^{34}O$.



L'action du bromure de phényl-magnésium sur le diphénacyl-diphényl-méthane, qui conduit à l'hexaphényl-1-1-3-3-5-5 pentanediol-1-5 :

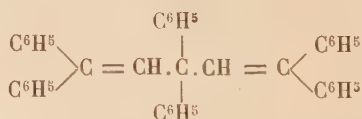


donne aussi lieu à la formation d'un autre produit, de point de fusion 207°-208° (voir p. 28). Ce corps a été identifié avec l'hexaphényl-tétrahydro-pyran, préparé directement par l'action des déshydratants sur le glycol :



La réaction, qui lui donne naissance à côté du diol normal, est donc une des réactions secondaires parfois observées dans la préparation des alcools : l'action déshydratante du magnésien sur l'alcool pré-formé.

D'ordinaire, cette réaction aboutit à la formation d'un carbure éthylénique, et, dans ce cas particulier, on devrait avoir :



mais la position relative des deux oxhydryles est éminemment favorable à la fermeture du cycle, et au lieu d'avoir élimination de deux molécules d'eau entre les carbones 1 et 2 d'une

part et 4 et 5 de l'autre, on a simplement départ d'une seule molécule, aux dépens des deux oxhydriles.

Comme on l'a vu page 28, la réaction du bromure de phényl-magnésium sur le diphénacyl-diphényl-méthane peut être conduite de façon à favoriser la formation de l'hexaphényl-tétrahydro-pyran ; cependant, son obtention est plus commode et régulière par déshydratation de l'hexaphényl-pentanediol au moyen du chlorure de zinc.

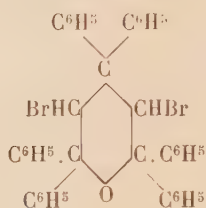
Mode opératoire. — Si l'on chauffe une solution d'hexaphényl-pentanediol dans un solvant anhydre, en présence d'un déshydratant, il perd une molécule d'eau et se cyclise.

On opère sur une solution saturée du glycol dans le xylène anhydre ; on chauffe pendant une heure à 130° , en présence d'un excès de chlorure de zinc fondu. Une fois la réaction terminée, on filtre la solution et on chasse le xylène sous vide. Le résidu est repris par du benzène et on ajoute de l'alcool ou de la ligroïne : le produit cristallise en fines aiguilles incolores. Une nouvelle cristallisation, dans le mélange des mêmes solvants, fournit un corps pur fondant à 207° - 208° (bloc). Il est soluble dans les solvants usuels, l'alcool et la ligroïne exceptés.

L'identité avec le corps qui accompagne la formation de l'hexaphényl-pentanediol est confirmée par le point de fusion du mélange, qui est aussi de 207° - 208° .

Analyses. — I. — Subs. : 10 mg. 10 ; CO_2 : 33 mg. 51 ; H_2O : 5 mg. 67. — II. Subs. 15 mg. 02 ; CO_2 : 49 mg. 90 ; H_2O : 8 mg. 52. Trouvé : C o/o = 90,48 et 90,61 ; H o/o = 6,29 et 6,35. Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}$: C o/o = 90,72 ; H o/o = 6,32.

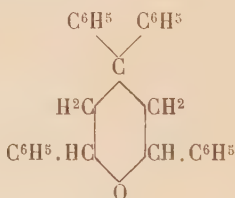
b) *Hexaphényl-2-2-4-4-6-6 dibromo-3-5 tétrahydro-pyran*,
 $C^{41}H^{32}OBr^2$.



Ce dérivé a été obtenu en traitant, en solution sulfocarbonique, l'hexaphényl-tétrahydropyran par le brome. Purifié par cristallisation dans un mélange benzène-ligroïne, le corps bromé fond à 177^0 - 178^0 (bloc).

Analyses. — I. Subs. : 12 mg. 10 ; BrAg : 6 mg. 44. — II. Subs. : 16 mg. 06 ; BrAg : 8 mg. 57. Trouvé : Br o/o = 22,67 et 22, 73. Calculé pour $C^{41}H^{32}OBr^2$: Br o/o = 22,85.

c) *Tétraphényl-2-2-4-4-6-6 tétrahydro-pyran*, $C^{29}H^{26}O$.



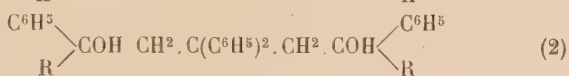
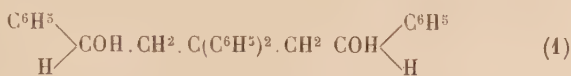
Dans le chapitre II, consacré à l'étude de la constitution du diphénacyl-diphényl-méthane, une des réactions signalées comme ayant servi à la caractérisation des deux fonctions cétone a été l'hydrogénation catalytique. Cette réaction devait conduire au glycol bissecondaire :



qui n'a pas pu être isolé, le corps obtenu étant son dérivé de cyclisation.

A aucun moment, au cours du traitement des solutions hydrogénées, on a entrevu la présence d'un autre corps que le composé tétrahydro-pyranique. Et cependant l'obtention de ce dérivé prouve que le glycol bisecondaire a dû se former intermédiairement. Il s'agirait alors d'un corps très instable, qui se cycliserait au fur et à mesure de sa formation :

Or, si l'on compare la formule de ce composé avec celles des diols 1-5 préparés par l'action des magnésiens sur le diphénacyl-diphényl-méthane, on constate qu'elles ne diffèrent que par le remplacement des deux atomes d'hydrogène liés aux carbones 1 et 5 par des radicaux R :



Mais, comme l'on a vu au chapitre précédent, les diols correspondant à la formule générale (2) sont assez stables, fournissant il est vrai des dérivés cycliques, mais seulement par l'action d'un déshydratant. On a même pu les préparer avec un rendement élevé, tandis que tous les tentatives pour isoler le corps (1) sont restées vaines.

Il semble donc que la présence des radicaux R liés aux deux atomes de carbone 1 et 5, à la place de deux atomes d'hydrogène, confère à la molécule une plus grande résistance à la cyclisation.

Mode opératoire. — L'hydrogénation du diphénacyl-diphényl-méthane a été effectuée en milieu liquide, en employant comme catalyseur l'oxyde de platine préparé selon les indications de Voorhees et Adams (57). Le solvant choisi a été l'acide acétique, qui d'une manière générale convient pour l'hydrogénation des cétones (58).

Le dispositif employé, très simple, se compose d'une fiole

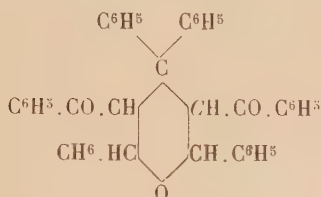
conique à tubulure latérale, fermée par un bouchon de liège et reliée par un tube de caoutchouc à vide à un gazomètre plein d'hydrogène. La fiole est fixée sur le plateau d'un agitateur à secousses.

Dans le récipient on met 4 g. de diphénacyl-diphénylméthane et 30 cm³ d'acide acétique cristallisable ; une partie de la dicétone reste en suspension. On adapte le raccord en caoutchouc, et tout en débouchant légèrement la fiole on fait passer un rapide courant d'hydrogène pour chasser l'air du récipient. Le catalyseur (0 g. 2) est alors introduit, le bouchon ajusté et l'agitateur mis en marche. On fait la lecture du niveau d'hydrogène dans le gazomètre, et on la répète de temps en temps pour contrôler la vitesse d'absorption. Celle-ci, grande au début, diminue d'une façon continue et devient pratiquement nulle avant la fin de la réduction. On n'a jamais pu obtenir une fixation d'hydrogène supérieure à 70 o/o de la quantité théorique.

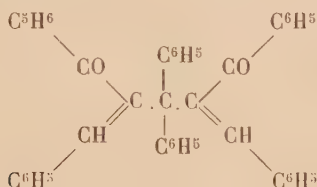
Une fois l'absorption terminée, l'appareil est débranché et la solution ayant en suspension le platine (la dicétone s'est complètement dissoute petit à petit) est filtrée. On concentre sous vide la solution jusqu'à moitié de son volume et on laisse reposer quelques heures : on récolte ainsi à peu près 1 g. de diphénacyl-diphénylméthane inaltéré. Le résidu est ensuite concentré à sec et additionné d'alcool, ce qui amorce la cristallisation. On purifie le produit par une recristallisation dans le mélange benzène-alcool.

Le tétraphényl-2-4-4-6 tétrahydro-pyran cristallise en losanges incolores, de point de fusion instantanée 145°-146°. Il est soluble dans le benzène, ses homologues et l'acide acétique, il est insoluble dans les autres solvants.

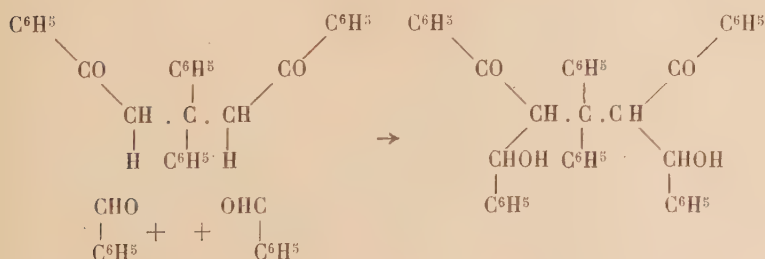
Analyses. — I. Subst. : 17 mg. 23 ; CO₂ : 55 mg. 53 ; H₂O : 10 mg. 40. — II. Subst. : 16 mg. 08 ; CO₂ : 51 mg. 58 ; H₂O : 9 mg. 68. Trouvé : C o/o = 88,58 et 88,67 ; H o/o = 6,74 et 6,73. Calculé pour C²⁹H²⁶O : C o/o = 89,18 ; H o/o = 6,71 et pour C²⁹H²⁸O² (glycol) : C o/o = 85,28 ; H o/o = 6,91.

d) *Tétraphényl-2-4-4-6 dibenzoyl-3-5 tétrahydro-pyran*,
 $C^{43}H^{34}O^3$.

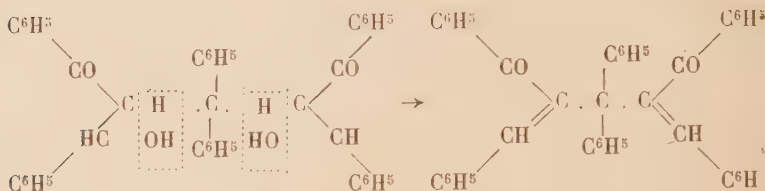
Une des réactions utilisées pour déceler les deux groupements méthylène actifs dans la molécule du diphénacyldiphényl-méthane, a été la condensation avec l'aldéhyde benzoïque (voir p. 22). Cette réaction, dont on attendait la dicétone diéthylénique :



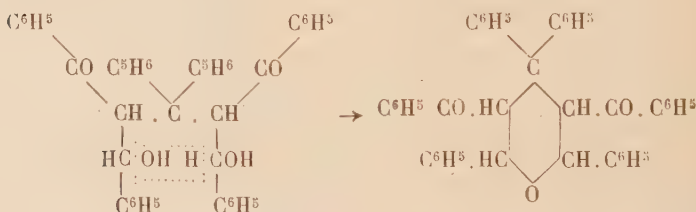
a conduit à un produit cyclique, d'après les résultats des analyses. Si l'on envisage la réaction de condensation, on voit qu'elle doit passer par une phase intermédiaire, correspondant à l'addition de deux molécules d'aldéhyde benzoïque :



Si la réaction évoluait ensuite normalement, le corps intermédiaire, vraisemblablement instable, devrait dans une deuxième phase perdre deux molécules d'eau, pour donner une dicétone diéthylénique :

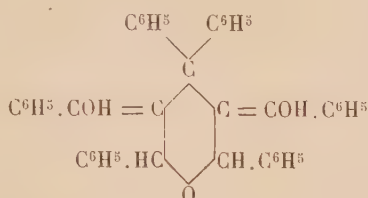


Cependant, en considérant la structure du corps intermédiaire, on remarque que les deux carbones porteurs des oxhydryles sont l'un par rapport à l'autre en position 1-5, c'est-à-dire dans la position favorable par excellence à la fermeture du cycle. De plus, comme on se trouve en milieu déshydratant, on peut admettre que la deuxième phase de la réaction ne suit pas le cours habituel, mais qu'elle comporte une cyclisation :



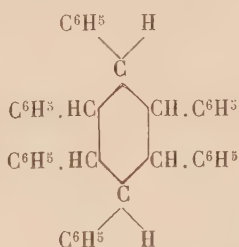
Cette hypothèse est d'accord avec ce qu'on a observé d'une façon générale sur la tendance à la cyclisation des dérivés du diphenacyl-diphényl-méthane, et surtout avec les observations concernant l'influence des substituants liés aux carbones 1 et 5 sur la facilité de cyclisation (voir p. 57).

Reste à expliquer la couleur jaune du produit obtenu. On a tout d'abord envisagé la possibilité d'un réarrangement moléculaire, conduisant à une structure plus susceptible, *a priori*, de correspondre à un corps coloré, une structure diénolique ;



Mais cette hypothèse a dû être abandonnée, vu le comportement du corps étudié vis-à-vis du brome et des organomagnésiens. Tandis que le brome est absorbé lentement, avec un abondant dégagement de vapeurs d'acide bromhydrique et sans que la réaction présente aucune des caractéristiques de l'addition à une double liaison, le réactif de Grignard ne donne pas de dégagement gazeux avec une solution du composé en question. La formule diénolique est donc peu vraisemblable.

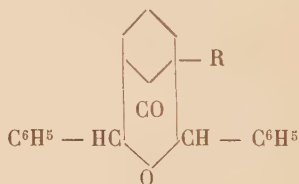
D'un autre côté, si l'on considère la formule dicétonique, on est frappé par l'accumulation de quatre phényles et deux groupement benzoyles comme substituants du noyau tétrahydro-pyranique, circonstance qui, comme l'on sait, a une influence sur l'approfondissement de la couleur. On en connaît, en effet, bien des exemples; entre autres, l'hexaphényl-1-2-3-4-5-6 cyclohexane :



préparé par Sabatier et Mailhe (59), est jaune.

Il semble donc, qu'aucune raison sérieuse empêche d'attribuer la formule dicétonique au corps jaune de point de fusion 178° - 179° , issu de la condensation de l'aldéhyde

benzoïque avec le diphénacyl-diphényl-méthane, qui serait alors le tétraphényl-2-4-4-6 dibenzoyl-3-5 tétrahydro-pyran. Ce composé se différencie des autres dérivés tétrahydro-pyraniques décrits plus haut, par la nature des chaînes qui se soudent : au lieu de provenir d'une cyclisation par les fonctions δ -cétoniques ou les fonctions dérivées, le tétraphényl-dibenzoyl-tétrahydro-pyran prend naissance dans la cyclisation d'un diol 1-5 porté par deux radicaux surajoutés à la molécule. Il est à noter encore que cette réaction a beaucoup d'analogies avec celle qui a fourni à Haller et Cornubert (60), puis à Cornubert et ses collaborateurs (61), les tétrahydro-pyrones bicycliques. Ces auteurs, en condensant des dialcoyl- ou des diaryl-cyclanones avec l'aldéhyde benzoïque ont isolé les combinaisons du type :



Ce sont des tétrahydro-pyrones bicycliques, et l'on voit que leur mode de formation est identique à celui du tétraphényl-dibenzoyl-tétrahydro-pyran.

Mode opératoire. — Dans un flacon bouché à l'émeri, on mélange 0 g. 4 de diphénacyl-diphényl-méthane et 0 g. 2 d'aldéhyde benzoïque; on dissout le tout dans 5 cm³ de xylène anhydre et l'on ajoute un excès d'éthylate de sodium. Le flacon est conservé pendant trois jours en l'agitant de temps en temps, et la masse jaune résultante est ensuite reprise par de l'eau. On sépare la couche de xylène qui surnage et, après l'avoir lavée et séchée, on évapore le solvant sous vide presque jusqu'à siccité. En ajoutant un peu d'alcool, la cristallisation s'amorce, et l'on sépare un corps jaune, bien cristallisé et fondant après purification à 178°.

179° (bloc). Ses cristaux sont solubles dans le benzène et ses homologues et dans l'éther, insolubles dans l'alcool et la ligroïne. Tout comme le diphénacyl-diphényl-méthane, ils présentent la phototropie (voir chapitre IV).

Analyses. — I. Subs. : 17 mg. 19 ; CO² : 54 mg. 10 ; H²O : 9 mg. 53.
— II. Subs. : 18 mg. 40 ; CO² : 58 mg. ; H²O : 10 mg. Trouvé : C o/o = 85,92 et 85,95 ; H o/o = 6,19 et 6,07. Calculé pour C⁴³H³⁴O³ : C o/o = 86,24 ; H o/o = 5,76 et pour C⁴³H³²O² (dicé-tone diéthylénique) : C o/o = 89,61 ; H o/o = 5,55.

BIBLIOGRAPHIE

37. A. HANTZSCH. — *Ann. der Chem.*, **215** (1883), 1 ; *Ber. d. Chem. Ges.*, **18** (1885), 2579.
38. F. ENGELMANN. — *Ann. der Chem.*, **231** (1885), 37.
39. C. PAAL et C. STRASSER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **20** (1887), 2576.
40. E. KNÖVENAGEL et R. WEISSGERBER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **26** (1893), 436 ; E. KNÖVENAGEL. — *Ann. der Chem.*, **281** (1894), 25 ; *Ber. d. Chem. Ges.*, **26** (1893), 1085 ; **31** (1898), 738 ; **36**, (1903), 2180.
41. E. KNÖVENAGEL. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **26** (1893), 1085.
42. E. BLAISE et M. MONTAGNE. — *C. R.*, **180** (1925), 1760.
43. E. BAUER. — *C. R.*, **156** (1913), 1470 et 1684 ; **158** (1914), 1680.
44. A. HANTZSCH. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **18** (1885), 2579.
45. E. BLAISE et H. GAULT. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **35** (1906), 1261 ; [3], **31** (1904), 958 ; [3], **33** (1905), 680 ; [4], **1** (1907), 75, etc.
46. H. GAULT. — *Bull. Soc. Chim.*, [3], **35** (1906), 1264 ; [4], **1** (1907), 21 ; [4], **1** (1907), 129.
47. W. DILTHEY. — *J. prakt. Chem.*, **94** (1916), 53 ; **95** (1917), 107 ; *Ber. d. Chem. Ges.*, **52** (1919), 1195 ; **50** (1917), 1008 ; **53** (1920), 261 ; **54** (1921), 825 ; W. DILTHEY et TH. BÖTTLER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **52** (1919), 2040 ; W. DILTHEY et R. TAUCHER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **53** (1920), 252 ; W. DILTHEY et collaborateurs. — *J. prakt. Chem.*, **101** (1920), 207, etc.
48. W. DILTHEY, etc. — *J. prakt. Chem.*, **101** (1920), 177.
49. A. WINDAUS et A. TOMICH. — *Nachr. K. Ges. Wiss. Gœttingen*, (1917), 462, d'après *Chem. Zent.*, **2** (1918), 109.
50. BOOMSTRAND. — *Chemie des Jetztzeit* (1869), 396.
51. Les sels de pyrydium ont été découverts par DECKER et FEL-

- LLENBERG *Ann. der Chem.*, **356** (1907), 281 ; et leur étude a été poursuivie par BAEYER et PICCARD. *Ann. der. Chem.* **384** (1911), 208 ; **407** (1915), 332 et par DILTHEY et ses collaborateurs (Réf. 47) ; BÜLLÖW et WAGNER. *Ber. d. Chem. Ges.*, **34** (1901), 1189 et WILLSTÄTTER. *Ann. der Chem.*, **401** (1913), 189, etc.) ont étudié les sels de benzo-pyrylium et FOSSE. *Ann. de Chim. et de Phys.* [8], **2** (1904) 233, ceux de dinaphtopyrylium.
52. R. PAUL. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **1** (1934), 1397.
53. W. DILTHEY. — *J. prakt. Chem.*, **94** (1916), 53.
54. W. DILTHEY et F. KIEFER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **53** (1920), 621 ; W. DILTHEY. etc. — *J. prakt. Chem.*, **102** (1921), 209 ; **104** (1922), 28 ; *Ber. d. Chem. Ges.*, **55** (1922), 57.
55. C. ALLEN et W. BARKER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932), 736.
56. Comparer : R. PAUL. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **1** (1934), 1397.
57. VOORHEES et R. ADAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **44** (1922), 1397.
58. G. VAVON. — *Ann. de Chim.* [9], **1** (1914), 144.
59. P. SABATIER et A. MAILHE. — *Ann. de Chim.* [8], **20** (1910), 289.
60. A. HALLER et R. CORNUBERT. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **39** (1926), 1261 et 1724 ; *C. R.*, **179** (1924), 315 ; **180** (1925), 1988, etc.
61. R. CORNUBERT. — *C. R.*, **186** (1928), 441 ; R. CORNUBERT et C. BORREL. — *C. R.*, **183** (1926), 294 ; — R. CORNUBERT et P. ROBINET. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **53** (1933), 619. Voir aussi R. CORNUBERT « Contribution à l'étude des cyclanones », Conférence faite à la Société chimique de France.
-

CHAPITRE IV

PHOTOTROPIE

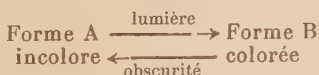
Trois des composés préparés en cours de ce travail, présentent le phénomène de la phototropie à l'état cristallin. Ce sont le diphénacyl-diphényl-méthane, la tétraphényl-2-4-4-6 dihydro-1-4 pyridine et le tétraphényl-2-4-4-6 dibenzoyl-3-5 tétrahydro-pyran.

Vu l'intérêt de ce phénomène, qui constitue une propriété assez peu répandue, on fera précéder les observations sur le changement phototropique des corps déjà cités, d'un bref aperçu sur les données que l'on possède à ce sujet.

A. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHOTOTROPIE

On désigne sous le nom de « phototropie » la propriété que possèdent certaines substances, de subir un changement de couleur réversible, dû à l'action de la lumière. Les substances présentant cette propriété sont appelées « phototropes ».

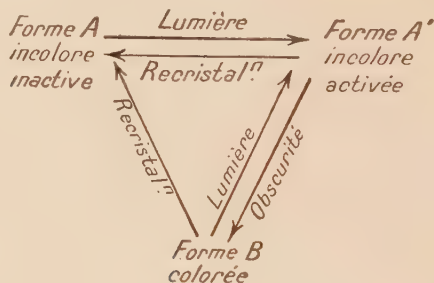
Le plus souvent le changement phototropique peut être représenté par le schéma suivant, dans lequel la forme photoactivée est plus colorée que la forme désactivée par repos à l'obscurité :



Quand il se présente sous cette apparence, le phénomène est désigné sous le nom de « phototropie directe », par oppo-

sition avec un phénomène plus rarement observé, la « phototropie inverse ».

Dans la phototropie inverse le changement de couleur est également réversible, mais le processus est en quelque sorte retourné; la forme photoactivée étant incolore, et la forme de repos à l'obscurité étant la forme colorée. De plus, cette dernière est différente de la forme normale ordinaire, telle qu'on l'obtient par cristallisation des solutions du produit, et qui est incolore, comme la forme photoactivée. En somme trois formes sont à considérer dans la phototropie inverse et ont entre elles les relations montrées par le schéma suivant :



On sait que le mot « phototropie » a été introduit par Marckwald en 1899 (62), à l'occasion de l'observation qu'il en fit sur la β -tétra-chloro- α -naphthocétone. Cependant le phénomène lui-même avait été signalé en 1881 par Phipson (63) dans un pigment à base de zinc.

Simultanément avec la découverte de Marckwald, la même propriété a été observée par Biltz (64) dans certaines ozazones et dans la phénylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque, et depuis cette époque, nombreuses sont les substances, tant organiques qu'inorganiques, signalées comme phototropes.

Quant à la phototropie inverse, elle a été observée pour la première fois en 1914, par Wilson et Heilbron (65) sur la

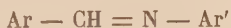
semicarbazone de l'aldéhyde cinnamique. D'autres semicarbazones, étudiées par Gheorghiu (66), présentent aussi la même particularité. On a signalé comme possédant la phototropie plusieurs substances solides, tant organiques qu'inorganiques et aussi différentes solutions de corps qui ne sont pas phototropes à l'état cristallin (67). Toutefois c'est sur le phénomène concernant les systèmes solides que l'on possède le plus de données, et, de l'avis de certains auteurs, il vaut mieux de réserver l'emploi du mot « phototropie » aux systèmes cristallins.

Dans ce qui suit, il ne sera question que de ces derniers, et on se bornera aux observations qui intéressent les seules substances organiques.

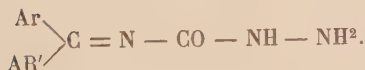
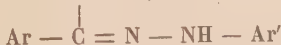
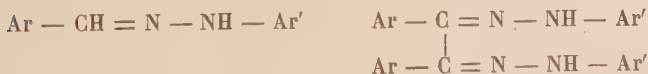
B. — CLASSES DE SUBSTANCES PRÉSENTANT LA PHOTOTROPIE

La phototropie ne constitue pas une propriété spécifique de certaines classes de substances, mais cependant, les corps organiques phototropes à l'état cristallin, peuvent être groupés dans un nombre très restreint de catégories chimiques :

a) Les bases de Schiff.



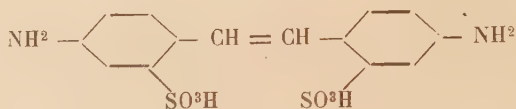
étudiées par Senier et ses collaborateurs (68) et par Gallagher (69). Sur 275 composés observés, on a trouvé 22 qui sont phototropes.

b) *Les hydrazones, ozazones et semi-carbazones.*

Les deux premières classes ont été étudiées par Padoa et ses collaborateurs (70), en particulier Graziani (71) et Bovini (72), et aussi par Thormann (73). L'étude des semi-

carbazonés, commencée par Wilson et Heilbron (74), a été continuée par Gheorghiu (75).

c) *Les dérivés du stilbène.* — On connaît plusieurs corps phototropes, dérivés de l'acide 4-4'-diamino-stilbène-2-2'-disulfonique :



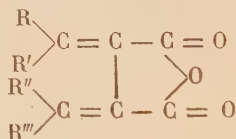
son étude est dû à Stobbe et Mallison (76) et à Dünhaupt (77).

d) *Les disulfoxydes.* — Différents dérivés du type :



présentent la phototropie, mais seulement dans des conditions spéciales (78).

e) *Les fulgides et leurs dérivés.*



Ces composés ont fait l'objet des recherches de Stobbe (79). On connaît 28 fulgides et 23 acides ou sels fulgéniques qui sont phototropes.

En dehors de ces classes de corps, on trouve encore quelques exemples divers de substances phototropes, mais en nombre très limité ; citons : la β -tétrachloro- α -naphthocétone (80), le chlorhydrate anhydre de quinoquinoline (81), la tétraphényl-dihydro-triazine (82), etc.

C) PARTICULARITÉS DU CHANGEMENT PHOTOTROPIQUE ⁽¹⁾

On possède très peu de données quantitatives sur le changement phototropique ; les observations, qui ont été faites sur la nature du phénomène et sur les facteurs qui le modifient, peuvent être résumées comme suit :

Le changement de couleur a lieu seulement à l'état solide, la lumière n'ayant aucune action sur la substance à l'état fondu ou en solution (83) ; de plus, si l'on dissout la forme colorée, même sans élévation de température, la solution obtenue est toujours incolore.

Le changement phototropique ne modifie pas, en général, les propriétés physiques des corps qui le subissent ; ainsi, le point de fusion, les rapports axiaux des cristaux, les chaleurs de combustion, etc., restent identiques après la transformation.

L'intervalle de temps nécessaire pour faire apparaître la couleur ou pour produire la décoloration varie dans de larges limites avec la substance en question. D'après les recherches de Padoa, la vitesse de la transformation correspond tantôt à celle d'une réaction monomoléculaire, tantôt à celle d'une réaction bimoléculaire.

L'allure du phénomène phototropique est en général influencée par la température, qui peut agir en modifiant l'absorption des radiations et aussi par son action sur l'effet réversible. Plusieurs substances phototropes ont été signalées comme étant aussi thermotropes, c'est-à-dire comme présentant un changement de couleur réversible dû aux variations de température.

Si le changement phototropique se répète plusieurs fois, les corps peuvent montrer une « fatigue » plus ou moins prononcée, fatigue qui se traduit par l'augmentation du temps nécessaire au changement de couleur ou même par la perte des propriétés phototropiques.

(¹) Pour plus de détails voir : L. CHALKLEY, *Chem. Rev.* (2) (1929), p. 217.

Les radiations excitatrices sont en général de faible longueur d'onde, bleu, violet et ultra-violet. Le spectre de la forme colorée comporte une nouvelle bande d'absorption, ou tout au moins un déplacement des bandes d'absorption. Stobbe a signalé l'effet antagoniste des radiations de différente longueur d'onde.

D) EXPLICATION DE LA PHOTOTROPIE

La diversité des substances qui présentent le changement phototropique rend difficile l'interprétation du phénomène. Dans chaque cas, un ou plusieurs mécanismes ont été proposés, les uns d'ordre purement physique, les autres relevant d'une transformation chimique. Cependant, aucune des explications données est absolument générale et capable de rendre compte de tous les faits expérimentaux.

a) *Théories chimiques.* — Toutes les théories d'ordre chimique essaient d'expliquer la phototropie par une transformation en d'autres composés, de couleur différente. On suppose que ces substances redonnent les corps primitifs à l'obscurité. Cependant, le fait qu'on n'ait pas isolé aucun de ces corps hypothétiques constitue un sérieux obstacle à l'acceptation de ces théories.

Chattaway (84) attribue la phototropie de la phénylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque à une isomérisation. C'est aussi par une isomérisation que Stobbe (85) et Padoa (86) expliquent la phototropie des anils, hydrazones, ozazones et dérivés du stilbène. Pour Senier et Shepherd (87), la phototropie est une polymérisation. Enfin, Graziani et Bovini (88), interprètent le changement phototropique des hydrazones comme une isomérisation d'un type spécial.

b) *Théories physiques.* — Ayant observé que la β -tétrachloro- α -naphthocétone n'était phototrope que sous l'une seule de ses deux modifications cristallines, puis qu'elle ne l'était pas en solution, et enfin que le changement phototro-

pique impliquait une augmentation du pléochroïsme des cristaux, Marckwald (90) en avait conclu que le phénomène était lié à l'état cristallin et de nature purement physique.

Ces vues sur la phototropie, dans le cas de la β -tétrachloro- α -naphthocétone, ont été confirmées par Stobbe (91) et par Weigert (92).

Weigert admet que l'absorption de la lumière produit une distorsion des orbites électroniques, et il fait rentrer l'interprétation de la phototropie dans le cadre général de sa théorie d'action photochimique.

D'après Gallagher (93), c'est la perte d'électrons subie par les substances phototropes exposées à la lumière qui a comme conséquence une perturbation dans l'absorption des radiations.

Tout récemment, Gheorghiu (94) a proposé une nouvelle interprétation du phénomène phototropique, basée sur les modernes théories de valence. Pour expliquer la phototropie des semicarbazones des cétones du type : $\text{Ar} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{R}$ il fait intervenir la notion de « double liaison activée », de Lowry, modifiée par Dupont. L'action de la lumière produirait le relâchement des doubles liaisons, conduisant à une autre configuration électronique, donc à une molécule différemment colorée.

..

On voit la diversité des théories proposées pour essayer de saisir le mécanisme de la phototropie. Cependant, la nature du phénomène demeure assez complexe, et on n'a pas pu, jusqu'à présent, faire rentrer tous les faits expérimentaux connus dans le cadre d'une seule théorie générale.

Les observations décrites ci-dessous, au sujet du changement phototropique de trois nouveaux corps phototropes, sont de nature à apporter une certaine contribution à la connaissance du phénomène.

E. — TROIS NOUVEAUX CORPS PHOTOTROPES : LE DIPHÉNACYL-DIPHÉNYL-MÉTHANE, LA TÉTRAPHÉNYL-2-4-4-6 DIHYDRO-1-4 PYRIDINE ET LE TÉTRAPHÉNYL-2-4-4-6 DIBENZOYL-3-5 TÉTRAHYDRO-PYRAN.

Ces trois dérivés, préparés en cours de ce travail, présentent la phototropie à l'état cristallin. Tous les trois, incolores à l'obscurité, deviennent violets par exposition à la lumière, reprenant la couleur primitive une fois en dehors de l'action des radiations lumineuses.

Pour la tétraphényl-dihydro-pyridine ainsi que pour le tétraphényl-dibenzoyl tétrahydro-pyran, le violet a été la seule couleur observée dans les formes excitées, tandis qu'avec le diphénacyl-diphényl-méthane, on a observé des teintes allant du vert-jaune au violet. Cette variation de la couleur induite semble liée aux dimensions des cristaux.

L'intervalle de temps nécessaire pour produire une des transformations, varie avec le corps en question : ainsi pour le diphénacyl-diphényl-méthane et pour la tétraphényl-dihydro-pyridine, l'apparition de la couleur demande à peine quelques minutes, tandis que le tétraphényl-dibenzoyl-tétrahydro-pyran a besoin d'une excitation bien plus longue. Dans les trois cas, la décoloration à l'obscurité est toujours plus lente que la transformation directe (de quelques heures à quelques jours).

On a eu encore l'occasion d'observer le phénomène de « fatigue » sur les trois corps étudiés, phénomène qui est cependant plus marqué avec la tétraphényl-dihydro pyridine. Ce corps, perd complètement les propriétés phototropiques après une dizaine de transformations réversibles complètes et il semble même profondément altéré puisque son point de fusion descend à 225° (au lieu de 235°-236° pour le produit pur) (95). Dans les deux autres dérivés, aucune modification n'a été observée dans les constantes physiques après la perte de la phototropie, et il suffit, dans les trois cas, d'une recrîs-

tallisation, pour voir apparaître à nouveau les propriétés phototropiques.

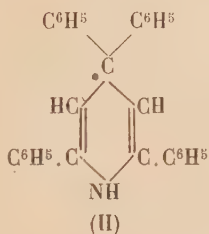
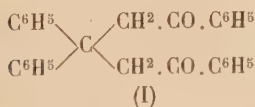
Les solutions de ces composés sont insensibles à l'action de la lumière, et si l'on dissout une des formes colorées, même sans élévation de température, la solution obtenue est toujours incolore.

Le changement phototropique des corps en question est nettement influencé par les variations de température : les formes colorées deviennent instantanément incolores aux environs de 80° .

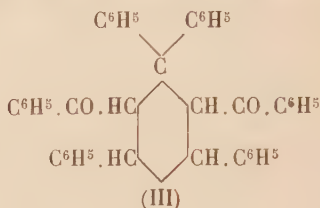
On n'a pas pu effectuer des déterminations quantitatives sur la nature des radiations excitatrices, mais quelques observations qualitatives ont été faites à ce sujet : la transformation dans la forme colorée se fait, pour n'importe lequel des trois composés, à la lumière solaire directe aussi bien qu'à la lumière diffuse, mais la vitesse de la coloration est singulièrement augmentée si l'exposition se fait à la lumière de l'arc à vapeur de mercure. De plus, la coloration d'un échantillon contenu dans un récipient en verre Pyrex est toujours plus lente que si la paroi est en verre ordinaire.

Ces observations permettent de conclure que les radiations actives appartiennent à la région des faibles longueurs d'onde, ce qui est d'accord avec les données établies par différents auteurs.

Les trois nouveaux corps phototropes, le diphénacyl--diphényl-méthane (I), la tétraphényl-2-4-4-6 dihydro-1-4 pyridine (II),

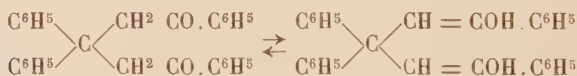


et le tétraphényl-2-4-4-6 dibenzol-3-5 tétrahydro-pyran (III)



appartiennent à des catégories chimiques dans lesquelles la phototropie n'avait pas encore été signalée. On ne peut donc pas essayer d'interpréter le phénomène en appliquant des mécanismes déjà proposés pour des cas analogues. D'autre part, les seules observations décrites ci-dessus ne me permettent pas de proposer un schéma théorique pour l'interprétation du phénomène. Je tiens cependant, à faire les remarques suivantes :

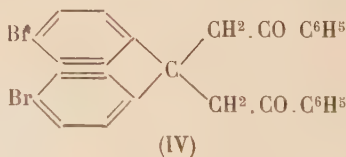
dans le cas du diphénacyl-diphényl-méthane, on pouvait, pour expliquer la phototropie, avoir recours à un phénomène de tautomérie céto-énol :



mais cette interprétation semble peu vraisemblable, parce qu'aucun changement de couleur n'a été observé dans les réactions où la forme énolique doit effectivement intervenir.

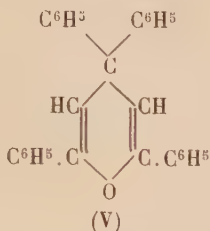
A priori, un mécanisme d'ordre électronique paraît plus probable, si l'on tient compte des faits suivants :

tandis que le diphénacyl-diphényl-méthane (I) présente nettement la phototropie, le diphénacyl-(p-p'-dibromo)-diphényl-méthane (IV).



n'est pas phototrope.

De même, si l'on compare la formule de la tétraphényl-dihydro-pyridine (II), qui est phototrope, avec celle du tétraphényl- γ -pyran (V), qui ne l'est pas :



on est amené à conclure que les propriétés phototropiques doivent relever d'un mécanisme intramoléculaire, très délicat, que les plus légères modifications de structure suffisent à déranger.

BIBLIOGRAPHIE

- 62 W. MARCKWALD. — *Z. Physik. Chem.*, **30** (1899), 140.
63. T. PHIPSON. — *Chem. News.*, **43** (1881), 283 ; **44** (1881), 73.
64. H. BILTZ — *Ann. der Chem.*, **305** (1899), 170 ; H. BILTZ. — *Z. Physik. Chem.*, **30** (1899), 527.
65. F. WILSON, I. HEILBRON et M. SUTHERLAND. — *J. Chem. Soc.*, **105** (1914), 2892.
66. GHEORGHIU. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **47** (1933), 195 ; [4], **53**, (1933), 1442 ; [5], **1** (1934), 97.
67. Voir par exemple : *Dérivés du camphre*. — B. SINGH. *J. Am. Chem. Soc.*, **43** (1921), 333 ; *Dérivés des colorants basiques du triphényl-méthane* ; J. LIFSCHITZ. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **52** (1919), 1919 ; *Autres solutions*. J. SCHMIDT et H. LUMP. *Ber. d. Chem. Ges.*, **41** (1908), 4215.
- 68 A. SENIER et F. SHEPHEARD. — *J. Chem. Soc.*, **95** (1909), 441 ; **95** (1909), 1943 ; **101** (1912), 1950 ; A. SENIER et R. CLARKE. *J. Chem. Soc.*, **105** (1914), 1917, etc.
- 69 P. GALLAGHER. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **29** (1921), 683.
70. M. PADOA. — *Atti.*, 18.I (1909), 694 ; M. PADOA et F. BOVINI. — *Atti.*, 20.II (1911), 712 ; M. PADOA et F. GRAZIANI. — *Atti.*, 18.II (1909), p. 559 ; 19.I (1910), 489 ; 19.II (1910), 193.
71. F. GRAZIANI. — *Atti.*, 19.II (1910), 190 ; 22.I (1913), 623.
72. F. BOVINI. — *Atti.*, 22.II (1913), 460.

73. H. THORMANN. — Recherches non publiées (voir réf. 79).
74. F. WILSON, I. HEILBRON et M. SUTHERLAND. — Réf. 65.
75. C. GHEORGHIU. — Réf. 66.
76. H. STOBBE et H. MALLISON. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **46** (1913), 1226.
77. DÜNNHAUPT. — *Thèse*, Leipzig, 1914.
78. C. BERE et S. SMILES. — *J. Chem. Soc.*, **125** (1924), 2359 ; R. CHILD et S. SMILES. — *J. Chem. Soc.* (1926), 2696.
79. H. STOBBE. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **37** (1904), 2236 ; *Ann. der. Chem.*, **359** (1908), 1 ; **380** (1911), 1 ; H. STORBE. — *Ber. Verhandl. sächs. Akad. Wiss., Leipzig ; Math. Phys. Klasse*, **74** (1922), 161.
80. W. MARCKWALD. — Réf. 62.
81. W. MARCKWALD. — Réf. 62.
82. R. WALTHER. — *J. prakt. Chem.*, **67** (1903), 445.
83. En vérité il y a une exception : la di-9-hydroxy-phénantryl-10-amine (FORESTI, *Atti.*, 24.II (1914), 270.
84. F. GHATTAWAY. — *J. Chem. Soc.*, **89** (1906), 462.
85. H. STOBBE. — Réf. 79.
86. M. PADOA. — *Atti.*, 28.II (1919), 372.
87. A. SENIER et F. SHEPHEARD. — Réf. 68.
88. F. GRAZIANI et F. BOVINI. — *Atti*, 22.II (1913), 32.
90. W. MARCKWALD. — Réf. 62.
91. H. STOBBE. — Réf. 79.
92. F. WEIGERT. — *Z. Electrochem.*, **24** (1918), 222 et 381.
93. P. GALLAGRER. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **29** (1921), 961.
94. C. GHEORGHIU. — Réf. 66.
95. Comparer : H. STOBBE. — *Ber. d. Chem. Ges.*, **40** (1907), 3372.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Phototropie.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 Mars 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY

